

# Injektion, Transport und Elektrolumineszenz in organischen Halbleiterbauelementen

Dem Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Holger Heil  
geboren am 08. Juli 1973  
in Bad Soden Salmünster

Referenten:

1. Prof. Dr. H. von Seggern
2. Prof. Dr. M. Rehahn

Tag der Einreichung: 19. Januar 2004

Tag der mündlichen Prüfung: 02. März 2004

**Darmstadt 2004**

**D17**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Motivation</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Grundlagen organischer Halbleiter</b>	<b>5</b>
3.1	Chemische und physikalische Grundlagen . . . . .	5
3.2	Elektrische Eigenschaften . . . . .	6
3.3	Haftstellen und Dotierung . . . . .	8
3.3.1	Haftstellen . . . . .	9
3.3.2	Dotierung . . . . .	9
<b>4</b>	<b>Theorie organischer Halbleiterbauelemente</b>	<b>11</b>
4.1	Organische Leuchtdiode . . . . .	11
4.1.1	Ladungsträgerinjektion . . . . .	12
4.1.2	Ladungsträgertransport . . . . .	14
4.1.3	Ladungsträgerrekombination . . . . .	19
4.1.4	Helligkeit und Farbe . . . . .	19
4.1.5	Stand der Technik . . . . .	21
4.2	Organischer Feldeffekttransistor . . . . .	22
4.2.1	Metall-Oxid-Halbleiter Feldeffekttransistor . . . . .	22
4.2.2	Dünnschichttransistoren . . . . .	23
4.2.3	Organischer Feldeffekttransistor . . . . .	23
4.2.4	Stand der Technik . . . . .	27
<b>5</b>	<b>Materialien</b>	<b>28</b>
5.1	Funktionelle Moleküle . . . . .	29
5.2	Polymere . . . . .	30
5.3	Elektrodenmaterialien und Isolatoren . . . . .	31
<b>6</b>	<b>Probenpräparation</b>	<b>34</b>
6.1	Schichtherstellung . . . . .	34
6.1.1	Schichten aus funktionellen Molekülen . . . . .	34
6.1.2	Polymerschichten . . . . .	35
6.2	Bauteilgeometrie und -herstellung . . . . .	36
6.2.1	OLEDs . . . . .	36
6.2.2	OFETs . . . . .	37

<b>7</b>	<b>Bauteilcharakterisierung</b>	<b>39</b>
7.1	Elektrische Charakterisierung . . . . .	39
7.1.1	Strom- Spannungs- Lumineszenzkennlinien von OLEDs . . . . .	39
7.1.2	Strom-Spannungskennlinien von OFETs . . . . .	40
7.1.3	Thermisch stimulierte Ströme . . . . .	40
7.2	Optische Charakterisierung . . . . .	43
7.2.1	Transmissionsmessungen . . . . .	43
7.2.2	Photolumineszenz und Elektrolumineszenz . . . . .	43
7.3	Röntgendiffraktometrie . . . . .	44
7.4	Sekundärionenmassenspektroskopie . . . . .	44
<b>8</b>	<b>Untersuchungen zum Ladungsträgertransport</b>	<b>45</b>
8.1	Ladungstransport in rr-P3HT . . . . .	45
8.1.1	Ladungsträgertransport in OLEDs . . . . .	46
8.1.2	TSC Messungen . . . . .	49
8.1.3	Simulation . . . . .	50
8.1.4	Ladungsträgertransport in OFETs . . . . .	52
8.1.5	Hystereseeffekte . . . . .	55
8.1.6	Vergleich der Bauelemente . . . . .	56
8.2	Optimierung des Ladungsträgertransportes in OFETs . . . . .	58
8.2.1	Einfluss von mechanischem Reiben auf dünne rr-P3HT Schichten	58
8.2.2	Einfluss der Morphologie des rr-P3HT . . . . .	65
8.2.3	Einfluss der Oberflächentextur . . . . .	68
8.3	Zusammenfassung . . . . .	74
<b>9</b>	<b>Untersuchungen zur Ladungsträgerinjektion</b>	<b>76</b>
9.1	Ladungsträgerinjektion durch eine Al-LiF-Kathode . . . . .	78
9.2	Tiefenprofilanalyse . . . . .	81
9.3	Thermodynamische Überlegungen . . . . .	83
9.4	Einfluss der Reaktivität des Kathodematerials . . . . .	84
9.5	Zusammenfassung . . . . .	85
<b>10</b>	<b>Untersuchungen zur Elektrolumineszenz</b>	<b>86</b>
10.1	Optische Experimente an Eu(dbm) <sub>3</sub> phen . . . . .	88
10.2	Elektro-optische Experimente bei Integration von Eu(dbm) <sub>3</sub> phen . . . . .	89
10.3	Thermisch stimulierte Ströme . . . . .	94
10.4	CIE-Farbkoordinaten . . . . .	96
10.5	Zusammenfassung . . . . .	96
<b>11</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>98</b>
	<b>Anhang</b>	<b>101</b>
<b>A</b>	<b>OLED-Substrate</b>	<b>101</b>

<b>B</b>	<b>OFET-Substrate</b>	<b>102</b>
B.1	Flächenkapazität . . . . .	102
B.1.1	Impedanzspektroskopie . . . . .	102
B.1.2	Pulsmessung . . . . .	103
B.2	Einfluss des Substratätzens . . . . .	103
B.2.1	I-U Kennlinien . . . . .	103
B.2.2	Photoelektronen Spektroskopie . . . . .	104
<b>C</b>	<b>Thermodynamische Daten</b>	<b>105</b>
<b>D</b>	<b>Liste der Veröffentlichungen</b>	<b>106</b>
<b>E</b>	<b>Abkürzungen</b>	<b>107</b>
<b>F</b>	<b>Symbole</b>	<b>108</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>109</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern, die den Schlüssel der heutigen Informations- und Kommunikationstechnologie darstellen, fristeten die organischen Halbleiter lange Zeit ein Schattendasein. Obwohl schon 1963 von Pope et al. Elektrolumineszenz an organischen Einkristallen gezeigt werden konnte [Pop63], wurde diesen Materialien kaum eine Chance für eine kommerzielle Anwendung eingeräumt. Die Hauptgründe stellten vor allem die hohen Betriebsspannungen für die Lichtemission, aber auch die allgemeine Empfindlichkeit organischer Halbleiter gegenüber Umwelteinflüssen wie Sauerstoff, UV-Licht und Wasser dar. Erst mit Hilfe der Dünnschichttechnologie unter Einsatz von Mehrschichtstrukturen gelang es Tang et. al. 1987 die Aufmerksamkeit auf niedermolekulare organische Halbleiter zu lenken [Tan87]. Erstmals wurde eine organische Leuchtdiode (*OLED*, engl. *organic light emitting diode*) vorgestellt, die aus zwei im Vakuum aufgedampften amorphen organischen Funktionsschichten zwischen zwei Metallelektroden bestand. Aufgrund der dünnen Bauweise von etwa 100 nm und der geeigneten Materialwahl, zeigten diese Dioden schon bei einer Spannung um 10 V eine helle Lichtemission. Einige Jahre später gelang es Burrows et al. mit Hilfe einer Precursor-Route aus halbleitenden Makromolekülen eine organische Leuchtdiode herzustellen [Bur90]. Kurz darauf realisierte die Gruppe um A. J. Heeger aus einem löslichen Polymer eine effiziente OLED [Bra91]. Damit waren die Möglichkeiten gegeben, mit sehr kostengünstigen nasschemischen Verfahren wie Aufschleudern, Rakeln oder Drucken organische Halbleiterbauelemente herzustellen. Heute stehen dabei die halbleitenden Polymere und die funktionellen Moleküle in direkter Konkurrenz.

Es wird beiden Materialklassen ein großes Anwendungspotential in OLEDs zugeschrieben, da sie einige Vorteile gegenüber den konventionellen anorganischen LEDs aufweisen. Die organischen LEDs bestehen aus amorphen Halbleiterschichten, die zu ihrer Herstellung weder ein kristallines Substrat noch Ultrahochvakuumprozesse benötigen. Aus diesen Gründen ist eine kostengünstige Fabrikation von flachen Displays aus einem Array von OLEDs möglich. Displays dieser Art zeichnen sich nicht nur durch ihre Elektrolumineszenz, sondern auch durch ihre dünne Bauweise, eine Lambertsche Strahlungscharakteristik und sehr schnelle Ansprechzeiten von wenigen Mikrosekunden gegenüber den etablierten Flüssigkristall-Displays (*LCD*, engl. *liquid crystal display*) aus. Die mechanische Flexibilität der OLEDs und die freie Substratwahl ermöglichen die Herstellung flexibler Displays, allerdings stellt hier die notwendige hermetische Ver-

kapslung zum Schutz gegen Sauerstoff und Wasser eine gewisse materialwissenschaftliche Herausforderung dar.

Mittlerweile werden Displays auf Basis von OLEDs in kommerziellen Produkten eingesetzt. Hier sind ein vollfarbiges Aktiv-Matrix Display basierend auf funktionellen Molekülen der Eastman Kodak Company und ein monochromes Display basierend auf halbleitenden Polymeren der Philips GmbH zu erwähnen. Der weltweite Umsatz von OLEDs lag im Jahr 2002 bei etwa 110 Millionen Dollar und wird laut einer Prognose bis 2007 auf mehr als 2 Milliarden US-Dollar ansteigen.<sup>1</sup>

Durch die fortlaufende Verbesserung des Verständnisses und der chemischen Qualität der organischen Halbleitermaterialien besteht heute die Vision einer Low-Cost-Elektronik, die das tägliche Leben verändern könnte. Das Anwendungspotential der auf organischen Halbleitermaterialien basierenden Schaltkreise wird vor allem in der Herstellung von elektronischen Etiketten, den sogenannten RFID-Tags (*engl. radio frequency identification tags*), gesehen. RFID-Tags sind passive Schaltkreise, deren Information mit Radiowellen ausgelesen werden kann. Dies ermöglicht die Realisierung einer elektronischen Markierung für Logistikanwendungen und stellt damit eine Alternative zum optischen Barcode oder der herkömmlichen Briefmarke dar. Als weitere Anwendungsgebiete organischer Schaltkreise sind flexible Schaltelemente für die Ansteuerung von flexiblen Displays zu nennen. Aufgrund dieses weiten Anwendungspotentials wurde auch das Forschungsgebiet der organischen Feldeffekttransistoren (*OFET, engl. organic fieldeffect transistor*) stark vorangetrieben. Zur Zeit konzentrieren sich die Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten auf die Herstellung von Schaltkreisen, die zum einen mit der Leistungsfähigkeit von elektronischen Bauteilen aus amorphem Silizium konkurrieren können und zum anderen sehr kostengünstig - im Bereich von 1 Cent pro Chip - produziert werden können. Auch bei diesen Bauelementen stehen die verdampfbaren Moleküle in direkter Konkurrenz zu den löslichen Polymeren.

---

<sup>1</sup>Quartely Worldwide Flat Panel Forecast Report, Display Search, 1. Quartal 2003

# Kapitel 2

## Motivation

In einem interdisziplinären Forschungsgebiet wie der organischen Elektronik, in dem die Beiträge der klassischen Gebiete wie Chemie, Physik und Elektrotechnik zusammenkommen, kann die Materialwissenschaft einen Beitrag zur Erforschung und Weiterentwicklung der organischen Materialien und daraus hergestellter Bauelemente leisten. Kenntnisse der physikalischen Prozesse und präparativer Einflüsse auf das physikalische Verhalten sind wichtige Aspekte bei der Weiterentwicklung und der Verbesserung dieser Systeme.

Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag zum Verständnis der organischen Halbleiter aus materialwissenschaftlicher Sicht geleistet werden. Wichtige Aspekte sind dabei die **Injektion** von Ladungsträgern in die Transportzustände der organischen Halbleiterschichten, der folgende **Transport** sowie im Fall der OLEDs die effiziente Rekombination der beiden Ladungsträgerarten (**Elektrolumineszenz**).

Der **Ladungstransport** bestimmt dabei die Leistungsfähigkeit eines elektronischen Bauteils. Er wird bestimmt durch das Produkt aus Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerbeweglichkeit. Im Falle der OFETs ist dabei eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit nötig, da die Grenzfrequenz von elektronischen Schaltkreisen mit diesem Wert skaliert. Beweglichkeitsbeeinflussende Größen wie elektronische Haftstellen oder Raumladungseffekte müssen bestimmt werden, um ein tieferes Verständnis des Transportmechanismus zu erzielen. Des Weiteren kann durch die Schichtmorphologie und die Orientierung der leitenden Moleküle ein starker Einfluss auf den Transport genommen werden. In Kapitel 8 werden zu dieser Thematik Untersuchungen an regioregularem Poly(3-hexylthiophen) vorgestellt. Im Vordergrund steht hierbei zum einen das Verständnis des Ladungstransportes und zum anderen die gezielte Verbesserung der Ladungsträgerbeweglichkeit durch präparative Einflüsse.

Eine gute **Injektion** von Ladungsträgern aus den Elektroden in einen organischen Halbleiter ist die Voraussetzung für eine hohe Ladungsträgerkonzentration, die zusammen mit der Beweglichkeit erst den effizienten Betrieb einer OLED oder eines OFETs ermöglicht. Im Fall der OLEDs wird zudem eine gute ambipolare Injektion benötigt, um eine hohe Lichtausbeute durch Rekombination der beiden Ladungsträgerarten zu gewährleisten. Dabei ist die Elektroneninjektionen in den Halbleiter als besonders kritisch anzusehen. Sie erfordert von Seiten der Elektroden die Verwendung von reaktiven Alkali- oder Erdalkalimetallen. Neuere Konzepte demonstrieren jedoch die Einsatzmöglichkeit von

dünnen Alkali- oder Erdalkalihalogenidschichten in Kombination mit Aluminiumelektroden [Hun97, Wak97]. In Kapitel 9 stehen daher grundlegende Experimente zur Aufklärung des Injektionsmechanismus am Beispiel der Injektion von Al-LiF in Alq<sub>3</sub> (Tris(8-hydroxychinolino)aluminium(III)) im Mittelpunkt. Es wird gezeigt werden, dass der zugrundeliegende Injektionsmechanismus nicht durch eine einfache Energiebarrierenbetrachtung beschrieben werden kann, da es sich bei diesen Materialien um Isolatoren mit sehr großen Energielücken handelt.

Der Wellenlängenbereich der **Elektrolumineszenz** einer OLED bestimmt den Farbeindruck den das menschliche Auge erhält. Diese wird oft über eine Dotierung des organischen Transportmaterials mit einem Farbstoff gezielt gesteuert. Über die Einsatzfähigkeit des Farbstoffes entscheiden dabei die wirkenden Energie- oder Ladungstransfermechanismen. Durch eine geeignete Materialwahl im Hinblick auf die Lagen der Energieniveaus ist es möglich, die Rekombinationszone der Ladungsträger in eine spezielle Funktionsschicht oder auf ein vorgegebenes Lumineszenzmolekül zu lenken. In Kapitel 10 wird dazu ein Beispiel einer Mehrschicht-OLED vorgestellt, die durch spezifische Dotierung mit einem exemplarisch ausgewählten Europiumkomplex (Tris(dibenzoylmethane)(monophenanthrolin)europium(III)) eine Verfolgung des Ladungsträgertransports anhand der beobachteten Elektrolumineszenzphänomene erlaubt. Aus praktischer Sicht stellt dieser Komplex aufgrund seiner scharfen Emissionsbande eine ausgezeichnete Voraussetzung für einen roten Emitter dar.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zum Ladungstransport, zur Injektion und zur Elektrolumineszenz wurden exemplarisch an ausgewählten Materialien oder an Materialkombinationen erhalten, sind jedoch auf ähnliche Materialien übertragbar.



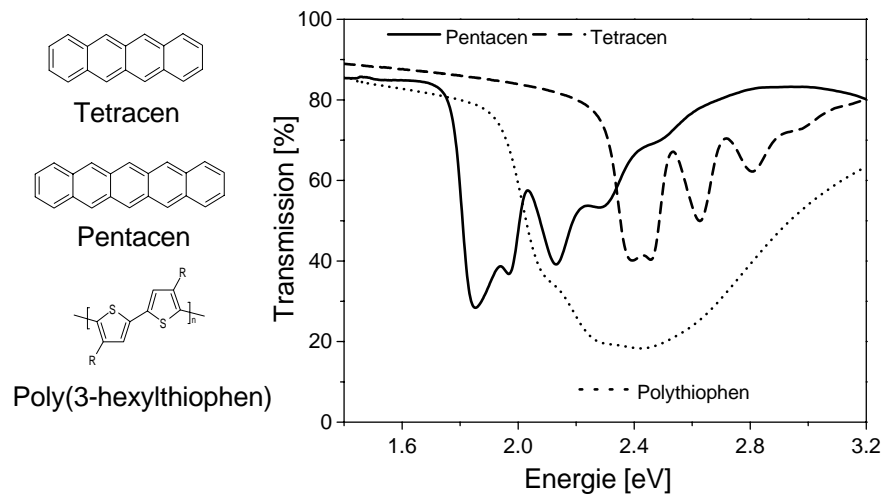
# Kapitel 3

## Grundlagen organischer Halbleiter

Organische Halbleiter unterscheiden sich erheblich von den klassischen, gut untersuchten anorganischen Halbleitern. Aus diesem Grund wird im Folgenden zunächst ein kurzer Überblick über die chemischen und physikalischen Grundlagen, sowie elektrischen Eigenschaften der organischen Halbleiter gegeben.

### 3.1 Chemische und physikalische Grundlagen

Bei organischen Halbleitern handelt es sich wie im Fall von anorganischen Halbleitern um Festkörper, die eine Energielücke ( $E_{Gap}$ ) im Bereich von etwa 1 eV bis 3 eV aufweisen. Im Gegensatz zu den kovalent gebundenen anorganischen Halbleitern, bestehen die organischen Halbleiter aus einzelnen Molekülen, die nur durch schwache van der Waals Bindungen untereinander wechselwirken. Die einzelnen organischen Halbleitermoleküle setzen sich vorwiegend aus Kohlenwasserstoffverbindungen mit konjugierten Doppelbindungen zusammen. Diese Art der Bindung ist eine Folge der Wechselwirkung der Orbitale von  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Die nur mit einem Elektron besetzten  $p_z$ -Atomorbitale, die senkrecht zur Bindungsebene der  $sp^2$ -Kohlenstoffatome stehen, führen zur Ausbildung von bindenden  $\pi$ - und antibindenden  $\pi^*$ -Molekülorbitalen. Das energetisch höchste besetzte  $\pi$ -Molekülorbital wird als HOMO (*engl. highest occupied molecular orbital*) und das niedrigste unbesetzte  $\pi^*$ -Molekülorbital als LUMO (*engl. lowest unoccupied molecular orbital*) bezeichnet. Diese Orbitale sind über eine Energielücke voneinander getrennt und über die Ausdehnung des Moleküls delokalisiert. Die physikalischen Eigenschaften des Halbleiters werden entscheidend von diesen  $\pi$  und  $\pi^*$  Zuständen bestimmt. In einem Festkörper kommt es zusätzlich zur Wechselwirkung der einzelnen Moleküle untereinander unter Ausbildung einer schwachen van der Waals Bindung. Dies hat zur Folge, dass es zu einer weiteren Aufspaltung der Molekülorbitalniveaus, verbunden mit der Verkleinerung von  $E_{Gap}$  kommt. Abhängig von der Stärke der Wechselwirkung und Periodizität kann es sogar zur Ausbildung von bandartigen Zuständen wie bei anorganischen Halbleitern kommen. Den größten Beitrag zu  $E_{Gap}$  liefert jedoch die intramolekulare Wechselwirkung. Aus diesem Grund lässt sich  $E_{Gap}$  durch die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen pro Molekül abschätzen und ist in erster Näherung mit dem Potentialtopfmodell der Quantenmechanik beschreibbar. Dies lässt sich für typische funktionelle Moleküle wie Pentacen und Tetracen sehr gut zeigen, je-



**Abbildung 3.1:** Chemische Strukturformeln von Tetracen, Pentacen und Poly(3-hexylthiophen) und deren Transmissionspektren.

doch nur bedingt auf Makromoleküle wie Polythiophen anwenden. In Abbildung 3.1 sind optische Transmissionsmessungen an Pentacen-, Tetracen- und Polythiophen-Schichten dargestellt. Die beobachtete nieder-energetische Absorptionskante ist ein Maß für  $E_{Gap}$  und zeigt, wie aus dem Potentialtopfmodell zu erwarten, für eine Pentacen-Schicht, eine kleinere Energielücke als für eine entsprechende Tetracen-Schicht. Die Polythiophen-Schicht zeigt trotz über 100 Repetiereinheiten nur ein relativ kleines  $E_{Gap}$ . Dies zeigt, dass der Potentialtopf des Polymers auf wenige Repetiereinheiten beschränkt ist. Der Grund dafür liegt zum einen in der Rotation der Moleküle um ihre Hauptachse, die dadurch einen starken Überlapp der  $\pi$  Molekülorbitale unterbindet und zum anderen in der unperfekten Synthese dieser Polymere, die zu Konjugationsbrüchen führt.

## 3.2 Elektrische Eigenschaften

Organische Halbleiter werden oft mit den Modellen und Grundgrößen der anorganischen Halbleiterphysik beschrieben. Dies ist zwar oft zweckmäßig, aber nur bedingt richtig, wie im Folgenden dargestellt wird.

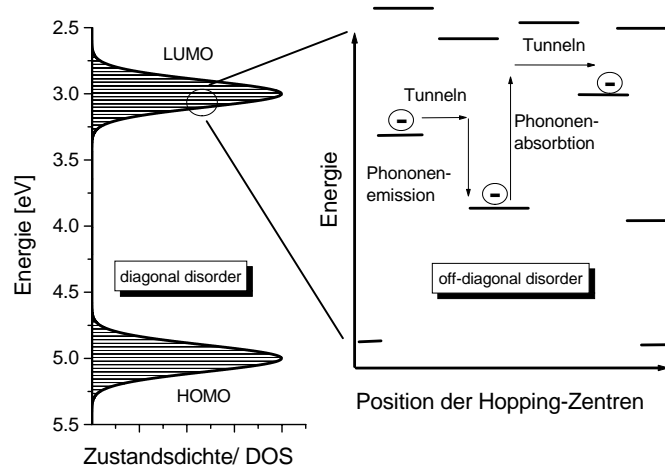
Einige prinzipielle Eigenschaften unterscheiden organische von anorganischen Halbleitern. Wie schon zuvor erwähnt, ist die Wechselwirkung zwischen den Molekülen im Fall der organischen Halbleiter klein. Dies ist bedingt durch die schwache van der Waals Wechselwirkung. Aufgrund dessen können die Energiezustände als lokalisiert und nur in Ausnahmefällen als bandartig angesehen werden. Mit Hilfe der Site-Selective-Spektroskopie konnte eine Gauß-förmige Zustandsdichteverteilung für amorphe organische Halbleiter nachgewiesen werden [Heu95]. Des Weiteren zeigen organische Halbleiter nur eine niedrige relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  im Bereich von drei bis vier. Im Gegensatz dazu weisen anorganische Halbleiter, wie z.B. Silizium, aufgrund der niedrigen effektiven Masse eine Dielektrizitätskonstante von  $\epsilon_r=11$  auf. Aus diesen Gründen ist anzunehmen,

dass der Ladungstransport in einem organischen Halbleiter -ausgenommen organische Einkristalle- nicht in einem Leitungs ( $E_L$ )- und Valenzband ( $E_V$ ) stattfindet. Der Transport einer Überschussladung -aus chemischer Sicht eine Abfolge von Redoxprozessen- kann als ein Transport von chemisch gleichen, aber physikalisch durch die Umgebung verschiedenen Molekülen beschrieben werden. Die Aktivierungsenergie, die benötigt wird um einen Ladungsträger zu transportieren, kann in zwei Beträge untergliedert werden. Einen intermolekularen Beitrag (1), der durch die lokale Unordnung der Moleküle hervorgerufen wird, und einen intramolekularen Beitrag (2) der durch polaronische Effekte, also die Veränderung der Konformation durch Kopplung eines Ladungsträgers an eine Moleküldeformation, verursacht wird. Polaronische Effekte konnten für Polymere nachgewiesen werden und lassen im Rahmen der Solitontheorie [Hee88] eine gute Beschreibung des Ladungstransports auf einer Polymerkette zu. Jedoch scheint der Übergang eines Ladungsträgers von einer auf die nächste Polymerkette transportbestimmend und somit der intermolekulare Betrag entscheidend zu sein.

Der Ladungsträgertransport in organischen Halbleiterschichten lässt sich mit Hilfe eines „Hoppingmodells“ (*engl. hopping = springen, hüpfen*) bei Annahme Gauß-förmig verteilter lokaler Zustände ohne Korrelation zwischen den Molekülen gut beschreiben [Bäs93]. Im Fall eines Überschuss-Elektrons kommt es so zu einer energetischen Absenkung des besetzten Zustands. Die Wechselwirkung dieses Monopols mit der ungeordneten Umgebung führt zu einer Zustandsdichte (*DOS, engl. density of states*) mit einer Standardabweichung  $\sigma$  von etwa 0,1 eV. Dies wird als „diagonal disorder“ bezeichnet (vgl. Abb. 3.2). Die Rate  $\nu$  für das „Hopping“ eines Ladungsträgers von einem lokalisierten Zustand  $i$  auf den nächsten lokalisierten Zustand  $j$  kann in diesem Modell durch den Formalismus von Miller und Abraham beschrieben [Mil60] werden:

$$\nu = \nu_0 \exp(-2\gamma\Delta R_{ij}) \begin{cases} \exp(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}) \\ 1 \end{cases} \quad (3.1)$$

In dieser Gleichung entspricht  $T$  der Temperatur und  $k_B$  der Boltzmann-Konstante. Mit  $\nu_0$  wird die „attempt-to-escape“ Frequenz, d.h. die Frequenz mit der der Ladungsträger versucht sich aus dem lokalisierten Zustand zu befreien, bezeichnet. Da es sich um einen thermisch aktivierten Prozess handelt, liegt diese im Bereich der Phononenfrequenz von  $10^{11}$  Hz und  $10^{13}$  Hz.  $\Delta R_{ij}$  ist der Abstand zweier lokalisierter Zustände und  $\gamma$  beschreibt den räumlichen Verlauf der Überlappungswellenfunktion. Der Transportprozess wird als reiner Tunnelprozess angenommen, der die gleiche Energie für den Ausgangszustand  $i$  und Endzustand  $j$  voraussetzt. Durch die Emission eines Phonons, deren Wahrscheinlichkeit mit 1 angenommen wird, oder durch eine Phononenabsorption, die mit der Boltzmannstatistik beschrieben wird, kann der Ladungsträger einen Zustand mit einer Energiedifferenz  $\Delta E_{ij}$  erreichen. Neben der energetischen Unordnung kann durch eine Gauß-förmige Variation der Größe  $2\gamma R$  eine geometrische Unordnung der Moleküle in ein solches System einbezogen werden. Diese wird mit dem Begriff „off-diagonal disorder“ bezeichnet (vgl. Abb. 3.2). Monte Carlo Simulationen mit Hilfe dieses Modells lassen die nicht Arrhenius-aktivierten Beweglichkeiten  $\mu$  der Ladungsträger, die in organischen Halbleitern gefunden werden, beschreiben. Wird ferner in diesem Modell



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung der energetischen Aufspaltung der Zustandsdichte (diagonal disorder), sowie die positionelle Unordnung der lokalisierten Zustände (off-diagonal disorder).

eine Abhängigkeit vom elektrischem Feld  $F$  berücksichtigt, ergibt sich eine Beweglichkeit gemäß:

$$\mu(T, F) \propto \exp \left[ - \left( \frac{\sigma_0}{k_B T} \right)^2 \right] \exp \sqrt{F} \quad (3.2)$$

Die gleiche Feldabhängigkeit wird auch in klassischen Theorien beschrieben. Mit dem Poole-Frenkel-Effekt wird die Überlagerung eines Coulomb-Potentials mit einem linearen Potential beschrieben. In dessen mathematischer Beschreibung ist ebenfalls eine Proportionalität der Beweglichkeit zu  $\exp(\sqrt{F})$  zu finden.

Die Beweglichkeiten in amorphen organischen Halbleitern bei Raumtemperatur liegen im Bereich von  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Im Fall von teilkristallinen oder polykristallinen organischen Halbleitern werden Werte bis um  $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  berichtet [Dim02]. Die höchsten Ladungsträgerbeweglichkeiten in organischen Festkörpern wurden für Einkristalle veröffentlicht. Momentan liegen die größten Werte bei etwa  $1\text{-}10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei Raumtemperatur und bei mehr als  $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei tiefen Temperaturen [Kar99]. Kristallines Silizium zeigt dagegen Ladungsträgerbeweglichkeiten von etwa  $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und amorphes Silizium um  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

### 3.3 Haftstellen und Dotierung

Die physikalische Beschreibung der organischen Halbleiter wird weiter erschwert, wenn Haftstellen (*engl. Traps*) oder Dotierungen berücksichtigt werden müssen. Diese bilden elektronische Zustände innerhalb der Energielücke, die entweder unbeabsichtigt (Haftstellen) oder definiert (Dotierungen) im Halbleiter vorhanden sind.

### 3.3.1 Haftstellen

Haftstellen -auch als Ladungsträgerfallen bezeichnet- üben einen beträchtlichen Einfluss auf den Ladungstransport in organischen Halbleitern aus. Daher werden ihr Ursprung und ihre Auswirkungen intensiv untersucht. Unter Haftstellen sind energetisch günstige Niveaus für den Ladungsträger zu verstehen, die diesen aufgrund z.B. Coulombscher Anziehung während des Transports einfangen und so den Ladungsträgertransport behindern. Erst nach einer ausreichenden thermischen Aktivierung oder unter dem Einfluss einer sehr hohen Feldstärke kann der Ladungsträger befreit werden und wieder am Transport teilnehmen. Haftstellen lassen sich dabei bzgl. folgender Parameter klassifizieren: *Ursprung*, *Polarität*, *energetische Verteilung* oder *energetische Tiefe*.

Haftstellen können einen chemischen oder physikalischen Ursprung haben. So können Verunreinigungen durch die Synthese der Halbleiter, Molekülbruchstücke während eines Sublimationsprozesses oder strukturelle Defekte, wie z.B. Korngrenzen, Haftstellen verursachen. Auch tiefe Zustände an den Ausläufern einer Gauß-förmigen DOS können als Haftstellen interpretiert werden. Wie in der Literatur gezeigt werden konnte, können Elektronen oder Lochfallen unabhängig von einander existieren [Ste01, vMa03]. Deren Energie kann diskret oder energetisch verteilt sein. Aufgrund der Messungen zur Zustandsdichte der organischen Halbleiter liegt eine Gauß-förmige Verteilung nahe. Des Weiteren werden tiefe von flachen Haftstellen unterschieden. Eine Elektronen-Haftstelle mit der Energie  $E_T$  wird als tief bezeichnet, wenn diese um  $k_B T$  kleiner ist als die Fermi-Energie  $E_F$  des organischen Halbleiters. Als flach wird eine Haftstelle bezeichnet, wenn gilt:  $E_T > E_F + k_B T$ . Für Löcherhaftstellen sind die Ungleichungen zu vertauschen [Lam70].

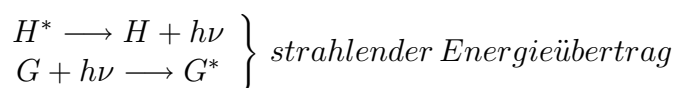
### 3.3.2 Dotierung

Im Gegensatz zur anorganischen Halbleiterphysik wird mit Dotierung sowohl eine Ladungstransferdotierung als auch eine Beimischung, z.B. eines Farbstoffes zur Steuerung der Lumineszenzfarbe oder eines Fremdmoleküls für Ladungstransportstudien bezeichnet.

Das Ladungstransferkonzept spielt bei organischen Halbleitern momentan nur eine untergeordnete Rolle und wurde nur an wenigen Systemen untersucht [Mae01]. Durch Vermischen zweier Molekülsorten ohne Ladungstransfer konnte gezeigt werden, dass das Molekül mit dem energetisch niedrigen HOMO eine diskrete Lochfalle bildet und die Differenz der HOMO-Niveaus beider Moleküle die Haftstellentiefe widerspiegelt [vMa02]. Die meist genutzte Art der Dotierung ist jedoch die Farbstoffdotierung. Dazu werden Gast-Moleküle (*engl. guest (G)*), die sich meist durch eine hohe Lumineszenzquantenausbeute auszeichnen, in eine Wirts-Matrix (*engl. host (H)*) eingebracht, um die Lumineszenzfarbe und/oder Lumineszenzquantenausbeute zu beeinflussen. Dabei soll ein strahlender Übergang des Gast-Moleküls erreicht werden. Die Wechselwirkung des Wirts mit dem Gast kann sowohl durch einen Ladungstransfer als auch durch einen Energietransfer erfolgen [Kle89, Bla94].

### Ladungs- und Energietransfermechanismen

Im Fall eines Ladungstransfers wirkt die Dotierung wie eine kontrolliert eingebrachte elektronische Haftstelle. Dazu muss sich HOMO oder/und LUMO des Gast-Moleküls in der Energielücke der Host-Matrix befinden. Ein Ladungsträger wird in dieser Haftstelle eingefangen und zieht den gegenpoligen Ladungsträger durch eine Coulombsche Wechselwirkung an, so dass es zu einer Rekombination auf dem Gast-Molekül kommt. Ein Energietransfer von der Matrix auf das Gast-Molekül kann auf verschiedene Arten stattfinden. Im einfachsten Fall wird die Energie in einem Zweistufenprozess strahlend übertragen. Dabei kommt es zunächst zu einem strahlenden Zerfall eines angeregten Zustandes (Exziton) des Host-Moleküls ( $H^*$ ) unter Aussendung eines Photons ( $h\nu$ ) und anschließender Absorption durch das Gast-Molekül. Der Energieübertrag kann so über relative große Distanzen ( $>10$  nm) geschehen. Dieser Mechanismus spielt jedoch eine eher untergeordnete Rolle, da die effektivsten Energietransfermechanismen die nichtstrahlenden Prozesse sind.



Zu einem nichtstrahlenden Energietransfer kann es kommen, wenn die Energiedifferenzen zwischen dem Grundzustand und angeregten Zustand des Wirts und des Gastes gleich sind und eine geeignete Wechselwirkung zwischen beiden Systemen vorhanden ist. Es kommen Multipol-Multipol-, aber auch Austauschwechselwirkungen durch die Überlappung von Wellenfunktionen der Moleküle in Frage. Beide Mechanismen zeigen charakteristische Abhängigkeiten vom Abstand  $R$ . Der Dipol-Dipol Mechanismus ist erstmals von Förster beschrieben worden und zeigt eine Abhängigkeit mit  $R^{-6}$ , so dass dieser bei einer Distanz von mehreren Nanometer möglich ist. Die Austauschwechselwirkung, um die Dexter diese Theorie erweiterte, erlaubt zwar auch den Transfer von Triplett-Zuständen, zeigt aber aufgrund der exponentiell fallenden Abstandsabhängigkeit nur in Abständen von 5-8 Ångström einen effektiven Energietransfer. Die Resonanzbedingung für einen nichtstrahlenden Energietransfer kann einfach durch spektralen Überlapp vom Emissionsspektrum der Wirt-Matrix und der Absorption des Gast-Moleküls getestet werden, da die Transferrate ohne spektralen Überlapp den Wert Null annimmt.

# Kapitel 4

## Theorie organischer Halbleiterbauelemente

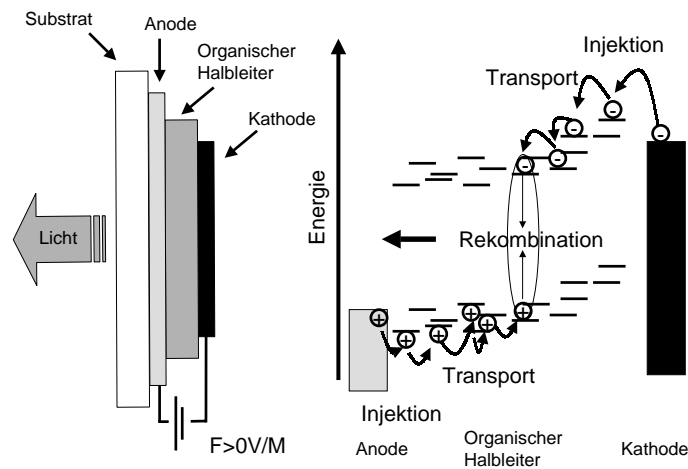
In diesem Kapitel werden die Funktionsweise und die physikalischen Grundlagen der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten organischen Leuchtdioden (*OLED*, engl. *organic light emitting diode*) und organischen Feldeffekttransistoren (*OFET*, engl. *organic field effect transistor*) beschrieben. Auf andere elektronische Bauteile wie organische Solarzellen, Laser oder Photodioden wird nicht eingegangen. Diese sind jedoch wichtiger Gegenstand heutiger Forschungsaktivitäten.

### 4.1 Organische Leuchtdiode

Im Jahr 1907 wurde die erste Elektrolumineszenz eines anorganischen Halbleiterfestkörpers von Round berichtet [Rou07]. Aber erst 1968 kam es zur ersten kommerziellen Einführung von Leuchtdioden (LEDs) für alphanumerische Anzeigen. Heute sind LEDs mit Leistungseffizienzen von 10-60 lm/W und Lebensdauern von über 20.000 Stunden kommerziell erhältlich. Die gängigen Materialsysteme sind AlGaAs für rote LEDs, InGaAlP für gelbgrüne bis rote und InGaN für blaue, grüne und weiße LEDs. Eine solche anorganische LED beruht auf dem klassischen pn-Übergang und kann durch einen Diffusionsstrom beschrieben werden. In Durchlassrichtung, wird die Bandverbiegung am pn-Übergang reduziert, so dass ein Strom fließen kann.

Eine organische Leuchtdiode ist hingegen ein driftstromgetriebenes Bauteil und besteht nicht aus einem pn-Übergang, sondern aus mindestens einer undotierten organischen Halbleiterleiterschicht zwischen zwei Elektroden. Durch das Anlegen einer Spannung werden Ladungsträger in den Halbleiter injiziert, die sich in Richtung des angelegten Feldes aufeinander zu bewegen. Treffen diese aufeinander, kann es nach Bildung eines angeregten Zustandes zu einer strahlenden Rekombination kommen. Zur Auskopplung des Leuchtens muss eine der Elektroden transparent sein (vgl. Abb. 4.1).

Im Folgenden werden die drei für den Betrieb einer OLED wichtigen Prozesse: **Ladungsträgerinjektion**, **Ladungsträgertransport** und **Ladungsträgerrekombination** detailliert beschrieben.



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung des Aufbaus einer OLED, sowie eine Prinzipskizze der für den Betrieb wichtigen physikalischen Mechanismen: Injektion, Transport und Rekombination.

#### 4.1.1 Ladungsträgerinjektion

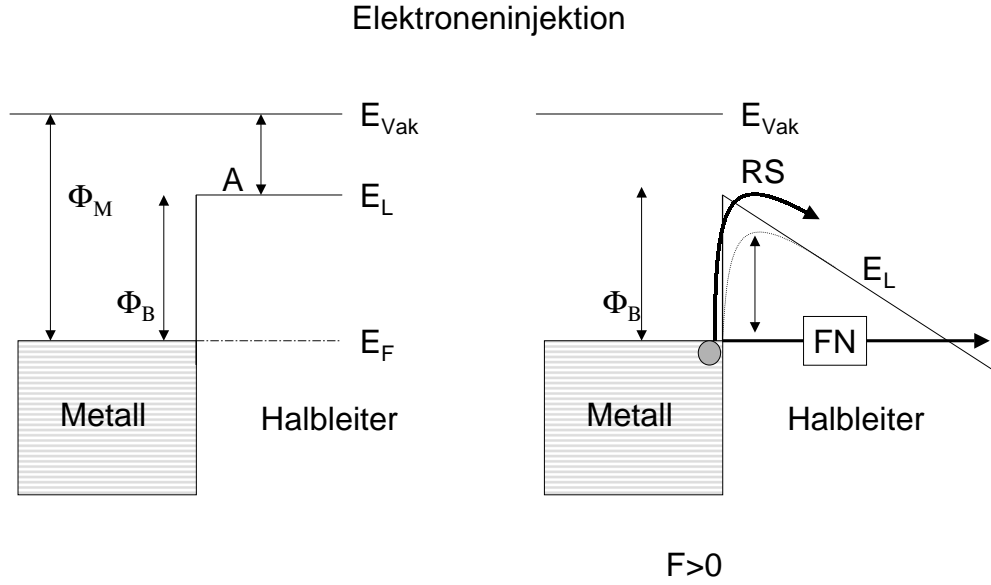
Die Voraussetzung für den Betrieb einer OLED ist die Injektion von Ladungsträgern in den organischen Halbleiter. Dabei werden Elektronen von der Kathode in das LUMO und Löcher von der Anode in das HOMO des Halbleiters injiziert. Im Folgenden werden klassische und neue Injektionsmodelle am Beispiel der Elektroneninjektion erläutert. Die Behandlung für die Löcherinjektion verläuft analog.

Nach elektrischem Kontakt eines Halbleiters mit einem Metall gleichen sich die Fermi-Niveaus beider Materialien an. Da es sich bei organischen Halbleitern in der Regel um Halbleiter mit großen Energielücken im Bereich von 1 eV-3 eV mit nur einer geringen Zahl freier Ladungsträger handelt, lassen sich diese wie ein Isolator betrachten. Ohne Berücksichtigung von Grenzflächenphänomenen, bildet sich idealisiert eine Injektionsbarriere  $\Phi_B$ , die von der Differenz der Austrittsarbeit des Metalls  $\Phi_M$  und der Elektronenaffinität  $A$  des Halbleiters, gemäß:  $\Phi_B = \Phi_M - A$ , bestimmt wird (vgl. Abb. 4.2). Im günstigsten Fall ist  $\Phi_B$  möglichst klein, so dass zu jeder Zeit am Kontakt mehr Ladungsträger vorhanden sind als im Volumen. Diese Situation wird als Ohmscher Kontakt bezeichnet.

In der klassischen Halbleitertheorie wird für die Injektion von Ladungsträgern eine thermionische Injektion, eine Tunnelinjektion oder die Kombination beider Mechanismen vorgeschlagen.

Die thermionische Injektion, auch als Richardson-Schottky-Injektion (RS) bezeichnet, geht auf die Glühemission von Elektronen im Vakuum zurück. Die Barriere, die bei der Injektion überwunden werden muss, setzt sich aus einer Überlagerung des extern angelegten Feldes und des Bildladungspotentials der injizierten Ladung zusammen. Das Bildladungspotential setzt die Barriere  $\Phi_B$  bei typischen Feldstärken von  $10^6$  V/cm um etwa 0,2 eV herab und führt zu einem Potentialmaximum, das etwa 1 nm von der Grenzfläche entfernt im Halbleiterinneren zu suchen ist (vgl. Abb. 4.2). Die injizierte Stromstärke





**Abbildung 4.2:** Energetische Verhältnisse nach dem Kontakt eines Metalls mit einem organischen Halbleiter (links). Schematische Darstellung der klassischen Injektionsmechanismen nach Anlegen eines elektrischen Feldes (rechts).

$j_{RS}$  ergibt sich dann zu:

$$j_{RS} = A_r T^2 \exp \left( -\frac{\Phi_B - \sqrt{\frac{e^3 F}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}}}{k_B T} \right) \quad A_r = \frac{4\pi e m_{eff} k_B^2}{h^3} \quad (4.1)$$

In dieser Gleichung entspricht  $e$  der Elementarladung,  $\epsilon_0$  der Dielektrizitätskonstante und  $h$  dem Planckschen Wirkungsquantum.  $A_r$  wird dabei als Richardson-Konstante bezeichnet, wobei die effektive Elektronenmasse  $m_{eff}$  meist mit der Ruhemasse des Elektrons angenähert wird. Da weder quantenmechanisches Tunneln, inelastische Streuprozesse, noch Grenzflächenreflexionen in diesem Modell berücksichtigt werden, ist seine Verwendung problematisch.

Das Modell der Tunnelinjektion, auch Fowler-Nordheim-Modell (FN) genannt, nimmt den Potentialverlauf einer Dreiecksbarriere an, durch die die Ladungsträger quantenmechanisch tunneln können (vgl. Abb. 4.2). Der Tunnelstrom  $j_{FN}$  wird dabei beschrieben durch:

$$j_{FN} = \frac{A_r T^2}{\Phi_B} \left( \frac{eF}{\alpha k_B T} \right)^2 \exp \left( -\frac{2\alpha \Phi_B^{3/2}}{3eF} \right) \quad \alpha = \frac{4\pi e (2m_{eff})^{1/2}}{h} \quad (4.2)$$

Auch in diesem Modell wird  $m_{eff}$  mit der Ruhemasse des Elektrons angenähert. Beide Modelle wurden schon im Bereich der OLEDs angewendet. Mit dem Modell der

Tunnelinjektion konnten realistische Barrierenhöhen und die Temperaturunabhängigkeit der Injektion bei hohen Feldstärken beschrieben werden [Par94]. Die absoluten Ströme im Bauteilbetrieb sind jedoch meist um Größenordnungen geringer als vorhergesagt. Von Abkowitz et. al. wurde ein Modell entwickelt, das einen thermisch assistierten Tunnelprozess postuliert. In diesem Modell wurde zwar die Hopping-Natur des Ladungsträgertransports berücksichtigt, jedoch die energetische Unordnung des Halbleiters ignoriert [Abk95]. Eine analytische Behandlung von Arkhipov et. al. berücksichtigt sowohl die energetische als auch positionelle Unordnung eines organischen Halbleitersystems [Ark98]. Dabei wird der Sprung eines Ladungsträgers vom Fermi-Niveau des Metalls zu einem lokalisierten Zustand im Halbleiter mit der Energie  $E_1$  und dem Abstand  $x_1$  angenommen. Die potentielle Energie des Ladungsträgers ergibt sich aus der Überlagerung des externen Feldes, des Bildladungspotentials und der Zustandsenergie. Die Injektion zeigt sich in diesem Modell als Kompromiss aus Aktivierungsenergie und Dichte der Endzustände für den ersten Sprung der Ladungsträger. Diese können entweder zurück ins Metall oder dem Bildladungspotential entkommen. Die Abhängigkeit des Injektionsstromes von der Temperatur, dem elektrischen Feld und der Kopplung der Zustände konnte auf diese Weise berechnet werden.

#### 4.1.2 Ladungsträgertransport

Zur Beschreibung des Ladungstransports in einer OLED ist die Kenntnis der Feldverteilung im Inneren der organischen Halbleiterschicht nötig. Wird eine Halbleiterschicht zwischen zwei Metallelektroden gebracht, gleichen sich zunächst die Fermi-Niveaus der Materialien an. Da die Austrittsarbeiten der verwendeten Materialien in der Regel unterschiedlich sind, kommt es zu einem linearen Potentialabfall über die gesamte Halbleiterschicht. Dabei kann die räumliche Eindringtiefe des elektrischen Feldes durch die Debye-Länge  $L_D$  angenähert werden:

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{e^2 n_{intr}}} \quad (4.3)$$

Nimmt man bei einer typischen Energielücke von 2 eV eine rein Boltzmann aktivierte intrinsische Ladungsträgerkonzentration  $n_{intr}$  an, ergibt sich eine Debye-Länge von mehreren Mikrometern, die bei weitem die Schichtdicke einer organischen Halbleiterschicht in einer OLED (etwa 100 nm) überschreitet. Aus diesem Grund kann ein linearer Feldabfall über den organischen Halbleiter angenommen und ein organischer Halbleiter wie ein Isolator beschrieben werden [Kao81].

#### Raumladungsbegrenzte Ströme

Die Beschreibung einer Strom-Spannungskennlinie einer OLED ist äußerst komplex, da sie sich meist aus einer Überlagerung von Injektionsbarrieren, unterschiedlichen Beweglichkeiten von Löchern und Elektronen und dem Einfluss der Ladungsträgerrekombination

zusammensetzt. Unter der Annahme einer ohmschen unipolaren Injektion lassen sich die Kennlinien mit der Theorie der raumladungsbegrenzten Ströme (*SCLC*, engl. *space charge limited current*) beschreiben. Hiermit können Materialgrößen wie die Ladungsträgerbeweglichkeit und die intrinsische Ladungsträgerkonzentration des organischen Halbleiters bestimmt werden. Im Folgenden sollen die grundlegenden Überlegungen der SCLC Theorie dargestellt werden, wobei sich wie im Fall der Ladungsträgerinjektion auf einen unipolaren Elektronenstrom beschränkt wird.

Wird ein Überschussladungsträger  $n_{inj}$  in einen organischen Halbleiter injiziert, stört dieser die Ladungsneutralität. Der Ladungsträger erzeugt ein elektrisches Feld, dass dem Injektionsstrom entgegenwirkt. Dies führt dazu, dass das elektrische Feld am injizierenden Kontakt ( $x=0$ ) gegen Null geht und so der Strom auf einen maximalen Wert limitiert wird. Mit der Annahme eines reinen Driftstroms  $j_e$  entsprechend

$$j_e = en_{inj}(x)\mu F(x) \quad (4.4)$$

und einer in der Elektrostatik gültigen Feldverteilung [Kao81] gemäß

$$\frac{dF(x)}{dx} = -e \frac{n_{inj}(x)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (4.5)$$

ergibt sich durch Integration ein wurzelförmiger Verlauf des elektrischen Feldes und eine Ladungsträgerkonzentration, die mit  $x^{-1/2}$  vom Injektionskontakt abnimmt.

$$F(x) = -\sqrt{\frac{2j_e}{\epsilon_r \epsilon_0 \mu}} \sqrt{x} \quad (4.6)$$

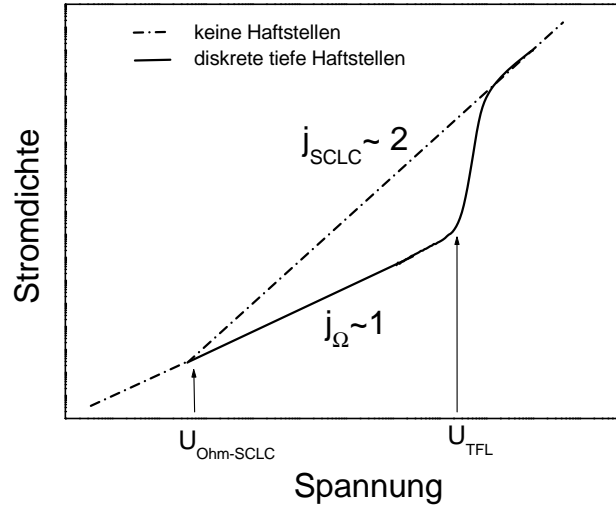
$$n_{inj}(x) = \sqrt{\frac{2\epsilon_r \epsilon_0 j}{e^2 \mu}} \frac{1}{\sqrt{x}} \quad (4.7)$$

Eine weitere Integration liefert die maximale Stromdichte  $j_{SCLC}$  unter der Annahme einer Bauteildicke  $d$ :

$$j_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3} \quad (4.8)$$

Diese Gleichung, auch *Childs Law* genannt, zeigt die für den raumladungsbegrenzten Strom charakteristische Proportionalität zu  $U^2$ .

Da selbst aufgereinigte Halbleiter eine gewisse Konzentration intrinsischer Ladungsträger  $n_{intr}$  besitzen, müssen diese besonders bei kleinen Spannungen berücksichtigt werden. Da es zu jedem intrinsischen Ladungsträger ein Kompensationsladungsträger gibt, verursachen diese keine Störung des Ladungsträgergleichgewichts und somit keine Raumladung.



**Abbildung 4.3:** Ideale Strom-Spannungskennlinie einer unipolaren OLED ohne Haftstellen, sowie bei Annahme einer diskreten, tiefen Haftstellendichte.

Die Stromdichte  $j_\Omega$  kann als proportional zur Spannung, somit als ohmsch, angenommen werden.

$$j_\Omega = en_{intr}\mu \frac{U}{d} \quad (4.9)$$

Die Strom-Spannungskennlinie (vgl. Abb. 4.3) stellt über den gesamten Spannungsbereich eine Überlagerung aus  $j_\Omega$  und  $j_{SCLC}$  dar. Durch Gleichsetzen von  $j_\Omega$  und  $j_{SCLC}$  kann mit Hilfe der Übergangsspannung vom ohmschen in den SCLC-Bereich ( $U_{Ohm-SCLC}$ ) die intrinsische Ladungsträgerkonzentration abgeschätzt werden:

$$n_{intr} = \frac{9\epsilon_r\epsilon_0 U_{Ohm-SCLC}}{8ed^2} \quad (4.10)$$

Wie schon in Kapitel 3.3.1 erwähnt, haben Haftstellen einen signifikanten Einfluss auf den Ladungsträgertransport. Wie in der haftstellenfreien Betrachtung wird der Strom bei kleinen Spannungen durch die intrinsischen Ladungsträger bestimmt. Steigt die Spannung, wird das Quasi-Fermi-Niveau für die jeweilige Ladungsträgersorte verändert. Dies führt zu einer Besetzung der Haftstellen durch injizierte Ladungsträger.

Im Fall einer diskreten, flachen Haftstelle kann ein Ladungsträger nach Einfang thermisch wieder leicht befreit werden. Die transportierten Ladungsträger werden somit auf ihrem Weg durch den Halbleiter nur für eine mittlere Zeit festgehalten. Dies lässt sich mit Hilfe einer effektiven Beweglichkeit beschreiben:  $\mu_{eff} = \Theta\mu$ . Dabei ergibt sich  $\Theta$  aus dem Verhältnis der freien Ladungsträger  $n$  zur Gesamtladungsträgerdichte, d.h. der Summe

aus  $n$  und der Menge der in Haftstellen gefangenen Ladungsträger  $n_{trap}$ . Mit Substitution von  $\mu$  durch  $\mu_{eff}$  im *Childs Law* (Gleichung 4.8) lässt sich für diesen Fall ein Übergangsregime zwischen ohmschen und SCLC-Bereich beschreiben.

Ist eine Haftstelle diskret und tief, wird ein Ladungsträger in dieser gefangen und kann sich thermisch nicht befreien. Die Stromdichte im Bauteil verhält sich weiter ohmsch bis alle unbesetzten Haftstellen gefüllt sind. Danach steigt die Kennlinie sprunghaft an und verhält sich gemäß *Childs Law*. Durch die Spannung  $U_{TFL}$  an der dieser Sprung stattfindet, kann die Haftstellendichte  $N_T$  abgeschätzt werden (vgl. Abb. 4.3)

$$N_T = \frac{2\epsilon_r\epsilon_0 U_{TFL}}{ed^2} \quad (4.11)$$

Es ist darauf hinzuweisen, dass  $N_T$  in dieser Gleichung der zusätzlich zum thermischen Gleichgewicht besetzen Haftstellendichte entspricht und nicht der absoluten Haftstellenkonzentration.

Analytische Beschreibungen von nicht diskreten Haftstellen sind nur bedingt möglich. Es zeigt sich sowohl bei Annahme einer Gauß-förmigen oder auch exponentiellen Haftstellenverteilung eine Proportionalität zu:

$$j \propto \frac{U^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (4.12)$$

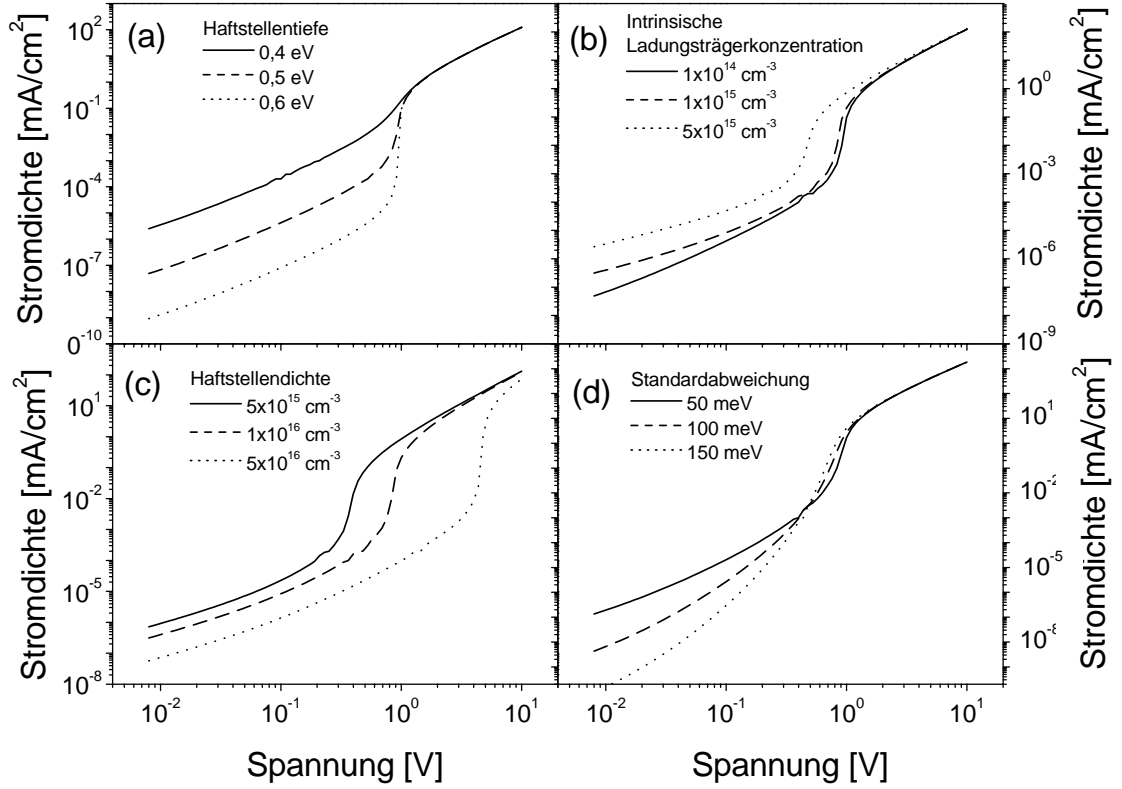
Bei Annahme einer exponentiell verteilten Haftstelle ist  $m = T_c/T$ , wobei  $T$  die Temperatur und  $T_c$  eine für diese Verteilung charakteristische Temperatur ist. Für den Fall der Gauß-förmigen Verteilung geht in den Exponent  $m$  neben der Temperatur auch die Standardabweichung der Verteilung ein [Lam70, Kao81].

### Simulationsmodell

Zur Beschreibung einer Strom-Spannungskennlinie unter der Annahme eines unipolaren Stroms  $j_e$  wurde ein numerisches Simulationsmodell entwickelt. Dieses beruht auf der Annahme einer Stromdichte gemäß:

$$j_e = e\mu n_0(U, n_{intr}, E_T, N_T)U \quad (4.13)$$

In dieser Gleichung wird mit  $n_0$  die frei bewegliche Ladungsträgerdichte bezeichnet. Diese setzt sich aus der intrinsischen Ladungsträgermenge  $n_{intr}$  und einer spannungsabhängigen Ladungsträgerkonzentration zusammen. Dabei wird ein spannungsabhängiges Limit der Ladung mit  $Q = CU$  unter der Annahme eines Plattenkondensators mit der Kapazität  $C$  und der Dicke  $d$  vorausgesetzt. Da im Fall des SCLC-Transports eine vom injizierenden Kontakt stark abfallenden Ladungsträgerverteilung vorliegt (Gleichung 4.7),



**Abbildung 4.4:** Simulationsergebnisse bei Variation der Haftstellentiefe (a), der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration (b), der Haftstellendichte (c) und der Standardabweichung (d) bei Annahme einer Gauß-förmig verteilten Haftstelle.

ist die Limitierung auf eine Ladungsmenge  $CU$  gerechtfertigt. Es ergibt sich so eine Ladungsträgermenge gemäß:

$$n_{ges} = \underbrace{\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{ed^2}}_{=CU} + n_{intr} \quad (4.14)$$

Diese Ladungsträgermenge wird gemäß der Fermi-Statistik auf zwei Niveaus, einem Transportniveau und einem Haftstellenniveau, verteilt. Dabei werden  $N_0 = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  Zustände für das Transportniveau mit der Energie  $E = 0 \text{ eV}$  angenommen und für das Haftstellenniveau eine Dichte  $N_T$  bei einer energetischen Tiefe  $E_T$  unterhalb des Transportniveaus zugelassen:

$$n_{ges} = \frac{N_T}{\exp(\frac{E_T - E_F}{k_B T}) + 1} + \frac{N_0}{\exp(\frac{-E_F}{k_B T}) + 1} \quad (4.15)$$

Numerisch lässt sich auf diese Weise ein Fermi-Niveau  $E_F$  berechnen, mit dessen Hilfe die Anzahl der freien Ladungsträger berechnet wird.

Um der Natur der organischen Halbleiter Rechnung zu tragen, ist eine Gauß-förmige Verbreiterung der Haftstelle mit einer Standardabweichung  $\sigma$  ebenfalls berücksichtigt worden, so dass sich eine modifizierte Fermi-Statistik ergibt:

$$n_{ges} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\frac{N_T}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \exp\left(\frac{-(E_T-E)^2}{2\sigma^2}\right)}{\exp\left(\frac{E_T-E_F}{k_B T}\right) + 1} dE + \frac{N_0}{\exp\left(\frac{-E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (4.16)$$

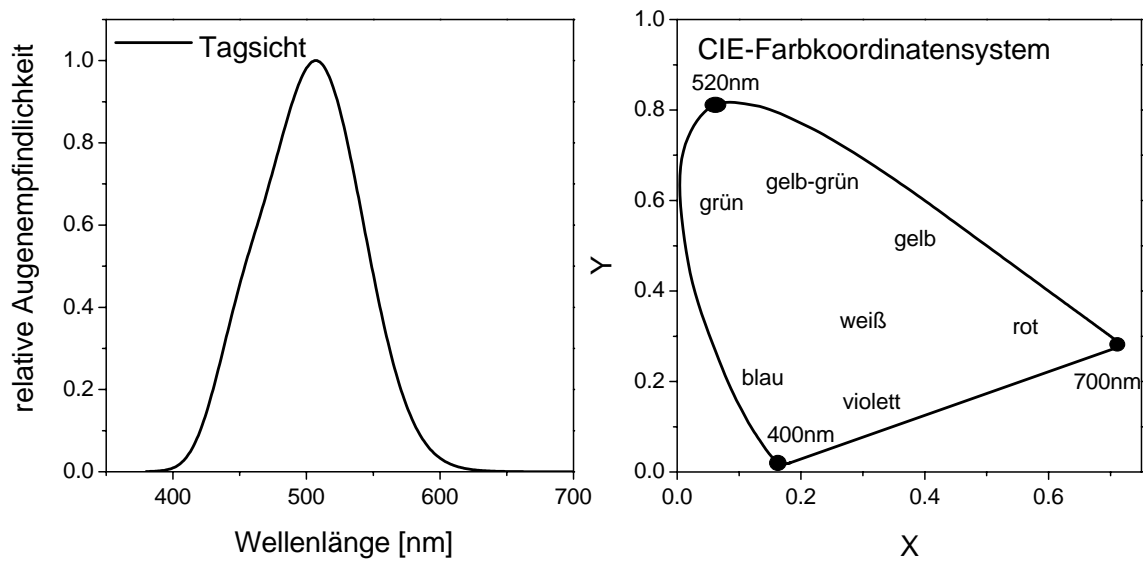
In Abbildung 4.4 sind verschiedene Simulationsergebnisse dargestellt. Als Standardparameter wurden dabei  $\epsilon_r = 3$ ,  $E_T = -0,5$  eV,  $N_T = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  und  $n_{intr} = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  gewählt. In Abbildung 4.4a, 4.4b und 4.4c wurde nur eine diskrete Haftstelle simuliert und jeweils ein Parameter  $E_T$ ,  $n_{intr}$  oder  $N_T$  variiert. In Abbildung 4.4d wird die Veränderung der Strom-Spannungscharakteristik durch eine Gauß-förmige Haftstellenverteilung mit unterschiedlicher Standardabweichung  $\sigma$  verdeutlicht.

### 4.1.3 Ladungsträgerrekombination

Um eine strahlende Ladungsträgerrekombination in einer OLED zu beobachten, müssen sich zwei gegenpolige Ladungsträger in der organischen Schicht unter Bildung eines angeregten Zustandes vereinigen. Dieser Zustand bildet sich in der Regel auf einem Molekül und wird als Exziton bezeichnet. Damit es zu einem strahlenden Zerfall des Exzitons kommt, muss es sich um einen optisch erlaubten Übergang handeln. Gemäß der Multiplizität der Zustände ist jedoch die Bildung der drei Triplett-Zustände ebenso wahrscheinlich wie die Bildung eines Singulett-Zustands. Dies reduziert in erster Näherung die Ausbeute der strahlenden Übergänge auf 25%. Neue phosphoreszierende Farbstoff-Moleküle zeigen jedoch durch einen Effekt, der als „Triplett-Harvesting“ bezeichnet wird, interne Quantenausbeuten von fast 100% [Ada01]. Durch ein schweres Zentralatom in diesen Molekülen, wie z.B. Iridium, wird eine starke Spin- Bahn-Kopplung erreicht, die die Spin-Auswahlregel aufhebt, so dass auch Triplett-Zustände zur strahlenden Rekombination beitragen können.

### 4.1.4 Helligkeit und Farbe

Zur Beschreibung der Helligkeit einer OLED muss auf photometrische Größen zurückgegriffen werden. Diese wichten die strahlungsphysikalischen Größen mit der spektralen Empfindlichkeit des menschlichen Auges. Der menschlichen Netzhaut stehen dabei zwei Typen lichtempfindlicher Rezeptoren zur Verfügung. Die sogenannten Zäpfchen sind für das Farbsehen verantwortlich. Von diesen gibt es drei verschiedene Sorten, die jeweils ein Empfindlichkeitsmaximum im blauen, grünen oder roten Spektralbereich besitzen. Die Überlagerung der Sinneswahrnehmung der verschiedenen Zäpfchen ergibt eine Augempfindlichkeitskurve  $V(\lambda)$ , die bei Taglicht ein Maximum im grünen Spektralbereich um 555 nm aufweist (vgl. Abb. 4.5). Der andere Rezeptortyp, die Stäbchen, werden erst



**Abbildung 4.5:** Spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges bei Tagsicht (links). CIE-Farbkoordinaten System (rechts).

bei niedrigen Lichtintensitäten aktiviert, so dass es bei Nachtsicht zu einer Verschiebung des Empfindlichkeitsmaximums kommt.

Mit Hilfe der Augenempfindlichkeitskurve lassen sich unter Berücksichtigung des maximalen Strahlungsäquivalents ( $K_m = 683 \text{ cd sr W}^{-1}$ ) strahlungsphysikalische Größen ( $X_e$ ) in photometrische Größen ( $X_\nu$ ) umrechnen [Ber93].

$$X_\nu = \int_0^\infty X_e(\lambda) V(\lambda) d\lambda \quad (4.17)$$

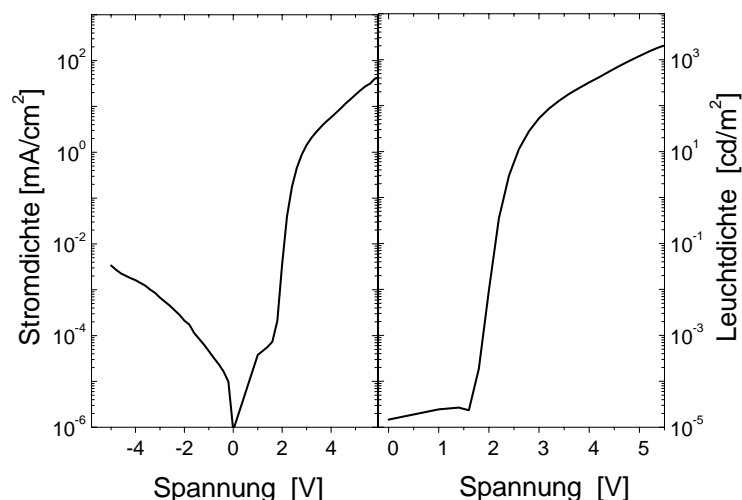
Aus der Strahlungsleistung ( $\Phi_e[W]$ ) eines Flächenelementes lässt sich somit die photometrische Größe Lichtstrom ( $\Phi_\nu[\text{lm}]$ ), sowie aus der Strahldichte ( $L_e[\text{W sr}^{-1} \text{m}^{-2}]$ ) die Leuchtdichte ( $L[\text{cd/m}^2]$ ), die für technische Entwicklungen im Anzeigen- und Beleuchtungselementen entscheidend ist, berechnen [Ber93].

Um Farben in einem zweidimensionalen Koordinatensystem darstellen zu können, wurde von der *Commission International de l'Eclairage* (CIE) die Normspektralwertkurven ( $x(\lambda)$ ,  $y(\lambda)$ ,  $z(\lambda)$ ) festgelegt [Ber93]. Diese beruhen auf den spektralen Empfindlichkeiten der drei Zapfchensorten und skalieren proportional mit dem Helligkeitsempfinden. Daraus lassen sich die Normfarbwertanteile  $x$ ,  $y$ ,  $z$  berechnen, wobei gilt:

$$x + y + z = 1 \quad (4.18)$$

Damit ist es möglich, Farben in dem in Abbildung 4.5 dargestellten CIE-Diagramm durch zwei Normfarbwertanteile festzulegen [Ber93].





**Abbildung 4.6:** Strom-Spannungs- und Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinie einer OLED mit einem PPV-Derivat als Halbleiterschicht.

#### 4.1.5 Stand der Technik

OLEDs, basierend auf niedermolekularen Substanzen, werden meist in einem Mehrschichtaufbau realisiert, d.h. auf die ITO Elektrode wird zunächst eine Lochtransport-schicht (*HTL*, engl. *hole transport layer*) aufgebracht, dann folgt eine Emissionsschicht (*EML*, engl. *emissive layer*) in der die Rekombination der Ladungsträger stattfindet und schließlich eine Elektronentransportschicht (*ETL*, engl. *electron transport layer*). Letztlich wird mit einer Kathode das Bauteil abgeschlossen. Bei den Transportschichten werden in vielen Fällen sogar mehrere Schichten eingesetzt, um die Injektionsbarrieren und weitere Grenzflächenbarrieren für Ladungsträger auf dem Weg zur Rekombinationszone zu verkleinern. Im Fall der EML kommen meist mit Farbstoffen dotierte Schichten zum Einsatz. Dabei geht der Trend zu den phosphoreszierenden Farbstoffen, um die Leucht- und Leistungseffizienz der Bauelemente zu erhöhen. Auf diese Weise können OLEDs mit Leuchtdichten von  $10.000 \text{ cd/m}^2$  bei 4 V und Leistungseffizienzen von etwa  $20 \text{ lm/W}$  erreicht werden [Pfe02].

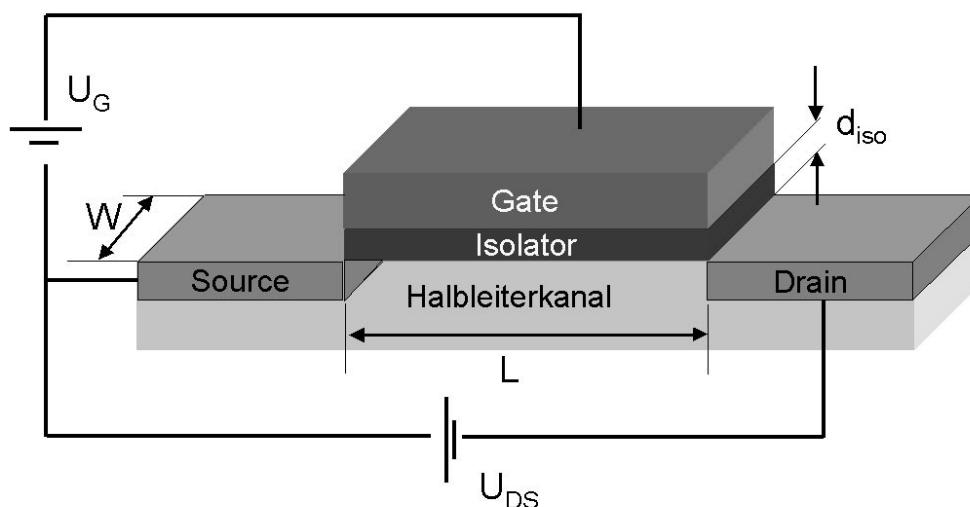
Auch OLEDs aus polymeren Halbleitern zeigen ähnlich hohe Leuchtdichten und Leistungseffizienzen bis zu  $15 \text{ lm/W}$  [Cov03]. Jedoch ist der Aufbau dieser OLEDs in der Regel einfacher. Bei diesen wird auf die ITO Anode eine leitende Lochinjektionsschicht aufgebracht, dann lediglich eine polymere Halbleiterschicht und schließlich die Kathode. Mehrschichtaufbauten sind bei Polymeren nur schwer möglich, da sich unterschiedliche Schichten bei dem Beschichtungsprozess gegenseitig auflösen. Bei der Lochinjektionsschicht handelt es sich in der Regel um eine wasserlösliche Dispersion von dotiertem Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), das die Injektion der Löcher, die Lebensdauer und die Effizienz des Bauteils verbessert. Im Rahmen dieser Arbeit konnten, ohne Optimierung der Schichtdicken und Kathodenmaterialien, polymere OLEDs mit Leuchtdichten von über  $1.000 \text{ cd/m}^2$  bei 5 V und Leistungseffizienzen um  $5 \text{ lm/W}$  hergestellt werden (vgl. Abb. 4.6).

## 4.2 Organischer Feldeffekttransistor

Transistoren stellen das wichtigste Bauelement für die Mikroelektronik dar. Nach dem ersten Germaniumtransistor, der 1948 vorgestellt wurde [Bar48], ging die Entwicklung dieses Bauelements rasant voran. Eine Fülle von Bauweisen bipolarer und unipolarer Transistortypen existiert heute. Eine herausragende Stellung unter den Transistortypen nimmt der im Jahr 1960 erstmals vorgestellte Metall-Oxid-Halbleiter Feldeffekttransistor (*MOSFET*, engl. *metal oxide semiconductor field effect transistor*) ein [Kah60]. Der auf Silizium basierende MOSFET ist heute die Grundlage nahezu aller Mikroprozessoren. Dieser Erfolg ist in der hohen Ladungsträgerbeweglichkeit von etwa  $1.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , der technologisch gut beherrschten Isolator/ Halbleiter-Grenzfläche und der guten Strukturierbarkeit begründet. Dieser Transistortyp setzt jedoch ein kristallines Substrat voraus, das die Herstellung von einfachen Schaltungen teuer macht, erfordert hohe Prozesstemperaturen und lässt das Beschichten von großen Flächen nur bedingt zu. Für die Ansteuerung von Flüssigkristall-Bildschirmen konnte sich deswegen ein neuer Transistortyp, der Dünnschichttransistor (*TFT*, engl. *thin film transistor*) durchsetzen, der in seiner Bauweise dem organischen Feldeffekt-Transistor gleicht. In einem TFT ist das kristalline Silizium durch amorphes wasserstoffdotiertes Silizium (a-Si:H) oder polykristallines Silizium ersetzt, da beide Materialien wesentlich günstiger herzustellen und nicht an ein kristallines Substrat gebunden sind. Mit Feldeffektbeweglichkeiten von  $1\text{-}10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erfüllt dieser Transistortyp das Anforderungsprofil für die Ansteuerung von Bildpixeln. OFETs zeigen gegenüber den anorganischen TFTs weitere Vorteile. In Depositionstechniken wie Aufschleudern, Rakeln und diversen großflächigen Drucktechniken wird Potential zu noch billigeren Produkten gesehen. Des Weiteren ist das Verwenden von flexiblen Substraten und eine Prozessführung bei Raumtemperatur denkbar. Im Folgenden werden zunächst die Grundlagen des MOSFETs und TFTs beschrieben und anschließend die Funktionsweise des OFETs und die Besonderheiten dieses Transistortyps vorgestellt.

### 4.2.1 Metall-Oxid-Halbleiter Feldeffekttransistor

Der prinzipielle Aufbau eines Feldeffekttransistors, sowie eine Schaltungsskizze ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Der Transistor besteht aus zwei Elektroden (Quelle und Senke, engl. *Source* und *Drain*), die über eine Halbleiterschicht miteinander verbunden sind. Eine dritte Steuerelektrode (Tor, engl. *Gate*) wird durch eine Isolatorschicht von den anderen Bereichen getrennt. Bei einem Silizium-MOSFET bestehen die Elektroden aus hoch-dotiertem, gut leitfähigen Silizium, die halbleitende Schicht aus geringer dotiertem Silizium und der Isolator aus Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ). Bestehen die Source- und Drain-Elektroden z.B. aus hoch n-dotiertem Si und der dazwischenliegende Halbleiterkanal aus einem p-Si, liegt ein sperrender npn-Kontakt vor. Der p-Kanal zwischen der Source- und Drain-Elektrode wird erst durch Anlegen eines positiven Potentials an der Gate-Elektrode leitfähig. Dabei kommt es zu einer Ladungsträgerinversion an der Halbleiter/ Isolator Grenzfläche, d.h. die Minoritätsladungsträger des p-Si -die Elektronen- werden an dieser Grenzfläche angereichert. Der sperrende npn-Kontakt wird so aufgehoben und der Kanal ist für einen unipolaren Elektronenstrom leitend. Bei dem beschriebenen



**Abbildung 4.7:** Schematische Darstellung eines Feldeffekttransistors inklusive der geometrischen Bezeichnungen, wie Kanalbreite ( $W$ ), Kanallänge ( $L$ ), Isolatorstärke ( $d_{iso}$ ) und einer Schaltskizze.

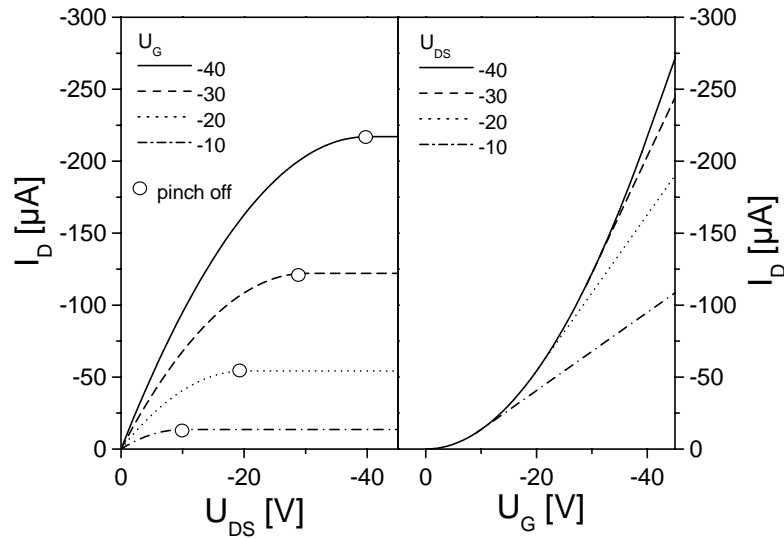
MOSFET-Typ handelt es sich um einen selbstsperrenden FET, technisch interessant sind aber auch selbstleitende MOSFETs.

## 4.2.2 Dünnschichttransistoren

Dünnschichttransistoren (TFTs) zeichnen sich im Gegensatz zu MOSFETs durch gut injizierende, im besten Fall ohmsche Kontakte zwischen den Source/ Drain Elektroden und dem Halbleiter, sowie einer zunächst schlecht leitfähigen Halbleiterschicht aus. Der Betrieb des TFTs ist nur durch die Injektion von Ladungsträgern, also im Akkumulationsmodus möglich. Das genutzte Halbleitermaterial, meist a-Si:H, besitzt, wie die organischen Halbleiter, keine Bandstruktur. Eine exponentiell abfallende Zustandsdichte in die Energielücke und eine energetische Transportkante, ab deren Energie die Ladungsträger quasi delokalisiert sind, konnten für a-Si:H nachgewiesen werden [Shu90]. Durch Anlegen einer Gate-Spannung werden Ladungsträger über die Elektroden injiziert, die zunächst tiefe Zustände der DOS füllen. Mit der Gate-Spannung steigt die Ladungsträgeranzahl über der Transportkante sukzessive an, was sich in einer Gate-abhängigen Beweglichkeit äußert [Shu90].

## 4.2.3 Organischer Feldeffekttransistor

Der erste Organische Feldeffekttransistor (OFET) wurde 1986 in der Literatur vorgestellt [Tsu86]. Dieser nutzte Polythiophen als Halbleitermaterial und zeigte Feldeffektbeweglichkeiten im Bereich von  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Das Funktionsprinzip eines OFETs gleicht dem des TFT und soll im Folgenden detailliert beschrieben werden.



**Abbildung 4.8:** Darstellung eines Ausgangskennlinien- (links) und Transferkennlinienfeldes (rechts).

### Analytische Beschreibung

Transistoren werden durch zwei Arten von Strom-Spannungs-Kennlinien charakterisiert. Bei der Ausgangskennlinie (*engl. output characteristics*) wird eine konstante Spannung zwischen Source und Gate ( $U_G$ ) angelegt und der Strom zwischen Source und Drain ( $I_D$ ) in Abhängigkeit einer Spannung zwischen Source und Drain ( $U_{DS}$ ) gemessen. Eine Transfer- oder Übergangskennlinie (*engl. transfer characteristics*) bezeichnet die Strom-Spannungsabhängigkeit bei konstantem  $U_{DS}$  und variiertem  $U_G$ . Beide Kennlinienarten lassen sich durch Verändern der jeweils konstanten Spannung zu Kennlinienfeldern erweitern, wie in Abbildung 4.8 dargestellt ist.

Im einfachsten Fall lässt sich die Ausgangskennlinie eines Transistors über ein Kondensatormodell beschreiben. Dabei wird der Kondensator mit der Kapazität  $C$  aus der Halbleitersicht, dem Isolator und der Gate-Elektrode gebildet (vgl. Abb. 4.7). Eine Spannung  $U_G$  influenziert eine Ladungsmenge  $Q$  an der Halbleiter/ Isolatorgrenzfläche. Durch eine zusätzlich angelegte Source-Drain-Spannung ( $U_{DS}$ ) wird die über den Isolator abfallende Spannung im Kanal ortsabhängig ( $U_G - U_{eff}(x)$ ). Es ergibt sich somit von der Source-Elektrode ( $x = 0$ ) zur Drain-Elektrode ( $x = L$ ) eine ortsabhängige Ladungsmenge:

$$\frac{dQ}{dx} = \frac{C}{L}(U_G - U_{eff}(x)) \quad (4.19)$$

Unter der Annahme eines linearen Verlaufs von  $U_{eff}$  und unter Berücksichtigung der Randbedingungen,  $U_{eff}(x=0) = 0 \text{ V}$  und  $U_{eff}(x=L) = U_{DS}$ , ergibt sich der Source-

Drain-Strom ( $I_D$ ) zu:

$$I_D = \mu \frac{dQ}{dx} \frac{dU_{eff}}{dx} \quad (4.20)$$

Unter der Voraussetzung, dass  $I_D$  konstant, also keine Funktion von  $x$ , ergibt sich:

$$\int_0^L I_D dx = \mu \frac{C}{L} \int_0^{U_{DS}} (U_G - U_{eff}) dU_{eff} \quad (4.21)$$

Mit der Substitution einer Flächenkapazität  $C_i = C/(WL)$ , mit  $L$  als Kanallänge und  $W$  als Kanalbreite (vgl. Abb. 4.7) lässt sich folgender Zusammenhang formulieren:

$$I_D = \frac{W}{L} C_i \mu (U_G U_{DS} - \frac{1}{2} U_{DS}^2) \quad (4.22)$$

Für den Fall  $U_{DS} \ll U_G$  kann die Gleichung vereinfacht werden und führt zu einer linearen Abhängigkeit des Source-Drain-Stroms von  $U_{DS}$ :

$$I_D = \frac{W}{L} C_i \mu U_G U_{DS} \quad (4.23)$$

Ab der Spannung  $U_G = U_{DS}$ , dem sogenannten Abschnürpunkt (*engl. pinch off*), kommt es zu einer Abnahme der influenzierten Ladungsträgermenge an der Halbleiter/ Isolator-grenzfläche bei einem gleichzeitigen Anstieg des Potentialgradienten insbesondere nahe der Drain-Elektrode. Dies führt zu einer Sättigung des Drain-Stroms (vgl. Abb. 4.8). Die Transferkennlinie kann aufgrund der Sättigung von  $I_D$  für  $U_G \leq U_{DS}$  durch die Verhältnisse am Abschnürpunkt  $U_G = U_{DS}$  beschrieben werden. Das Einsetzen in Gleichung 4.22 liefert:

$$I_D = \frac{W}{2L} C_i \mu U_G^2 \quad (4.24)$$

Es ergibt sich so für  $U_G \leq U_{DS}$  eine parabolische Abhängigkeit des Drain-Stroms von  $U_G$ . In realen Bauteilen muss zusätzlich eine Schwellspannung  $U_{th}$  (*engl. threshold voltage*) berücksichtigt werden. Diese kann auf Dotierungen oder Haftstellen in dem Halbleiter zurückgeführt werden. Dotierungen können zu einer Leitfähigkeit selbst bei  $U_G = 0$  V führen. Demgegenüber müssen Haftstellen erst durch eine von Null verschiedene Gate-Spannung gefüllt werden, bevor es zu einem Ladungstransport im Kanal kommt. Die Schwellspannung kann mit Substitution von  $U_G$  durch  $U_G - U_{th}$  in die oben gezeigten Gleichungen einbezogen werden.

Durch Messen der Transferkennlinien lässt sich durch einen linearen Fit bei Auftragung

von  $\sqrt{I_D}$  gegen  $U_G$ , sowohl eine mittlere Feldeffektbeweglichkeit als auch die Schwellspannung bestimmen. Mit Hilfe einer differentiellen Auswertung der Transferkennlinie für  $U_G \leq U_{DS}$ , lässt sich eine  $U_G$ -abhängige Feldeffektbeweglichkeit beschreiben:

$$\left[ \frac{\partial I_D}{\partial U_G} \right]_{U_{DS}=\text{konst}} = \frac{W}{L} C_i \mu (U_G - U_{th}) \quad (4.25)$$

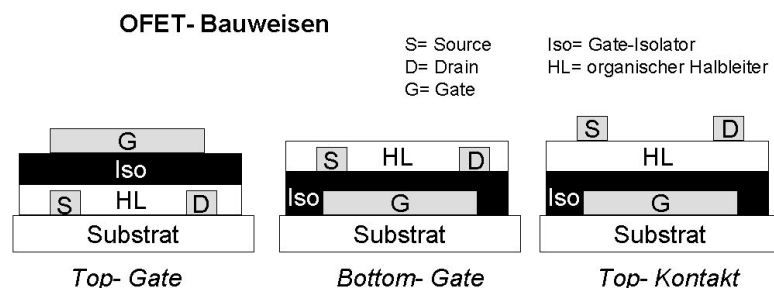
Eine weitere wichtige Kenngröße für Feldeffekttransistoren das On/ Off Verhältnis, das in der Literatur jedoch nicht eindeutig definiert wird, aber für Auslegung von elektrischen Schaltungen bedeutsam ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird das On/ Off Verhältnis aus der Ausgangskennlinie gemäß folgender Gleichung bestimmt:

$$I_{on-off} = \frac{I_D|_{U_{DS}=U_G=-40V}}{I_D|_{U_{DS}=-40V, U_G=0V}} \quad (4.26)$$

Zu Abweichungen von dem oben beschriebenen Modell kommt es, wenn die Long-channel-Näherung nicht erfüllt ist. Diese geht davon aus, dass die Änderung des elektrischen Feldes zwischen Source und Drain wesentlich geringer ist, als über die Gate-Isolatorgrenzfläche, d.h. die Isolatorstärke  $d_{iso}$  wesentlich geringer als die Kanallänge  $L$  ist. Es treten dann sogenannte Kurzkanaleffekte auf. Die Beweglichkeit wird stark feldabhängig, die Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger sättigt und parasitäre bipolare Ströme können auftreten. Ein anderer Effekt, der zu starken Abweichungen von diesem Modell führt, ist für MOSFETs beschrieben und tritt bei hohen Feldstärken auf. Es kann dabei zu einer Injektion von Ladungsträgern über Halbleiter/ Oxidgrenzfläche in das Volumen des Isolators kommen. Dies führt zu einer Oxidaufladung, die wiederum zu einer Veränderung der Schwellspannung führen kann [Sze81, Neu75].

## OFET Bauweisen

Es existieren verschiedene Bauweisen im Fall der OFETs. Dabei werden zunächst die Top-Gate von den Bottom-Gate Architekturen unterschieden (vgl. Abb. 4.9). Bei Top-Gate-OFETs werden zuerst die Source- und Drain-Elektroden auf ein nicht leitfähiges Substrat aufgebracht, anschließend das Halbleitermaterial, gefolgt von dem Isolator und letztlich der Gate-Elektrode. Vorteile dieses Aufbaus sind eine Verkapselung des empfindlichen Halbleitermaterials durch die Isolatorschicht und eine freie Substratwahl. Der meist verwendete Aufbau ist jedoch die Bottom-Gate Konfiguration. Hierbei werden in der Regel auf Silizium basierende Strukturen genutzt. Prozesstechnisch wird dies realisiert indem ein Wafer leitfähig dotiert wird, der die Gate-Elektrode bildet. Danach wird auf diesem ein Oxid aufgewachsen, das den Gate-Isolator darstellt. Als nächstes werden die Source- und Drain-Elektroden entweder flächig aufgebracht und dann photolithographisch strukturiert oder durch Schattenmasken strukturiert aufgedampft. Abschließend muss lediglich eine organische Halbleiterschicht abgeschieden werden. Die physikalischen



**Abbildung 4.9:** Schematische Darstellung von in der Literatur weit verbreiteten OFET-Bauweisen.

Eigenschaften des organischen Halbleiters stehen jedoch stark im Vordergrund eines solchen OFETs, da auf gut reproduzierbare Substrate aus der Siliziumtechnologie zurückgegriffen werden kann.

Bei den Bottom-Gate OFETs haben sich auch Top-Kontakt Konfigurationen etabliert. Im Gegensatz zu den beschriebenen Bottom-Gate OFETs werden zuerst das Halbleitermaterial und dann die Source-Drain-Elektroden aufgebracht (vgl. Abb. 4.9).

#### 4.2.4 Stand der Technik

Bis heute konnten für OFETs sowohl aus niedermolekularen organischen Halbleitern als auch aus Polymeren Feldeffektbeweglichkeiten um  $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gezeigt [Dim02] und die Verwendung von flexiblen Substraten demonstriert werden [Dru98, Ull01]. Ein siebenstufiger Ringoszillator auf einem flexiblen Substrat, mit einer maximalen Oszillationsfrequenz von 106 kHz markiert momentan den Stand der Technik organischer Schaltkreise [Fix02]. Es wurde die Stabilität dieser integrierten Schaltungen und einzelner OFETs selbst unter extremen Bedingungen wie Luftatmosphäre und einer Temperatur von  $85^\circ\text{C}$  und einer Feuchtigkeit 85%, gezeigt [Fic03]. Auch die Substitution der Elektrodenmaterialien durch organische Verbindungen sowie deren Prozessierung durch Drucktechniken wie Inkjet- oder Pad-Printing wurden erfolgreich durchgeführt [Kno02, Kaw03].

# Kapitel 5

## Materialien

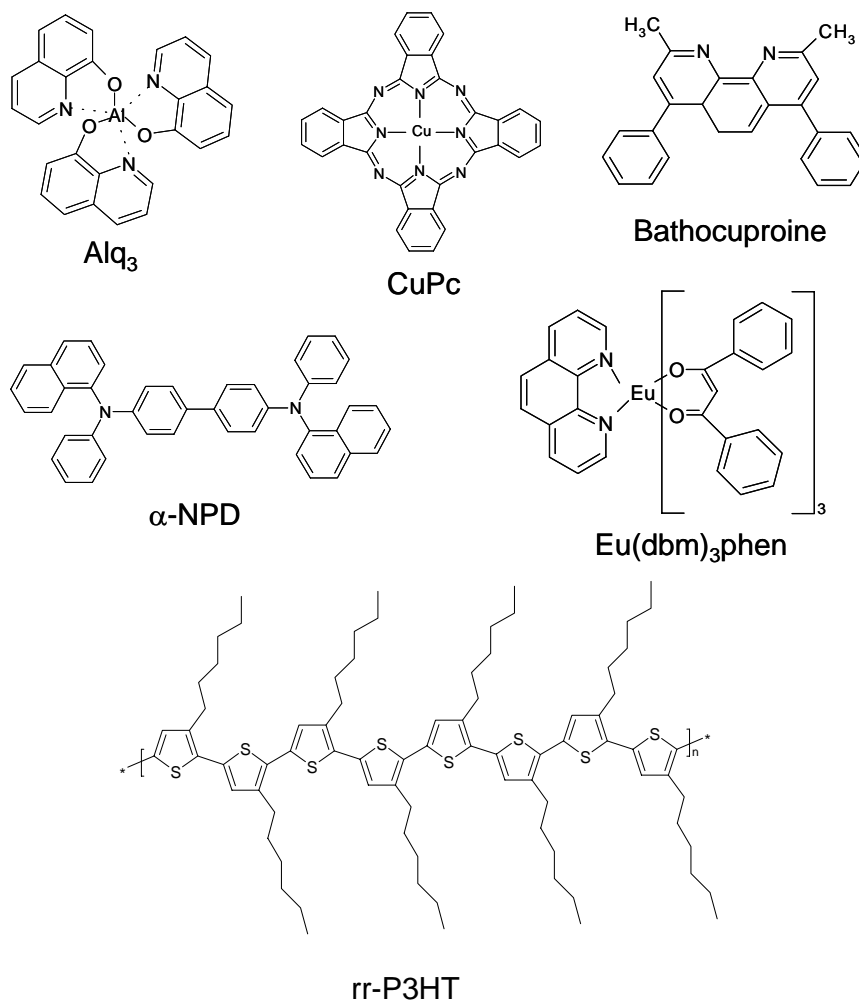
In diesem Kapitel werden zunächst allgemeine Materialaspekte erläutert und dann die in dieser Arbeit verwendeten Materialien vorgestellt. Die chemischen Strukturen der verwendeten organischen Halbleiter sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Die chemischen Bezeichnungen sowie die relevanten Eigenschaften aller verwendeten Materialien sind in Tabelle 5.1 und 5.2 zusammengefasst.

Organische Halbleiter werden, sofern dies möglich ist, auf ihre Anwendung hin maßgeschneidert synthetisiert. Dabei werden entsprechend der Anwendung Schwerpunkte auf verschiedene Eigenschaftsprofile gesetzt. In jedem Fall muss sowohl die Verarbeitbarkeit, als auch die chemische und physikalische Stabilität der Halbleiter gewährleistet sein. Funktionelle Moleküle dürfen sich nicht während der Vakuumsublimation zersetzen und die Löslichkeit und Viskosität der Polymerlösungen muss an die Präparationsmethode angepasst sein. Die Lösungsmittelpolarität, die Polydispersität und das Molekulargewicht spielen im Fall der Polymere eine wichtige Rolle. Da die organischen Halbleiter im Bauteilbetrieb als Radikationen vorliegen, dürfen diese weder chemisch noch photochemisch reagieren. Die Reinheit, die in der Synthese erzielt wird, ist dabei oft ein entscheidender Faktor für die Stabilität eines organischen Halbleiters.

Folgende Eigenschaften von organischen Halbleitermaterialien können durch die Synthese optimiert werden: *Ladungsträgerinjektion*, *spektrale Emission*, *Rekombinationseffizienz* und *Ladungsträgerbeweglichkeit*.

Die Ladungsträgerinjektion und spektrale Eigenschaften werden durch die Lage der Grenzorbitale bestimmt. Durch die Größe des delokalisierten  $\pi$ -Systems und durch elektronenziehende und/oder elektronenschiebende Elemente oder Seitengruppen kann die energetische Lage der Grenzorbitale beeinflusst werden. Die energetische Unordnung hat dabei Einfluss auf die spektrale Breite der Emission. Um gezielte Emissionseigenschaften einzustellen, ist es möglich, innerhalb eines Moleküls die Energie auf einen bestimmten Bereich oder ein Element zu transferieren, dessen spektraler Übergang genutzt werden soll. Für die Rekombinationseffizienz sind die Quantenausbeuten und Energietransfermechanismen maßgeblich. Aber auch morphologische Aspekte, z.B. kristalline Bereiche, die als Löschzentren wirken, können eine entscheidende Rolle spielen. Die Ladungsträgerbeweglichkeit wird durch die energetische und positionelle Unordnung der Energiezustände bestimmt. Dabei spielen sowohl die chemischen Strukturen des Halbleitermaterials, die eine bestimmte Stapelweise oder Ordnung zulassen, als auch die Morphologie





**Abbildung 5.1:** Chemische Strukturformeln und Abkürzungen der verwendeten Materialien.

der Halbleiterschichten, die durch den Herstellungsprozess meist beeinflusst werden kann, eine bedeutende Rolle.

## 5.1 Funktionelle Moleküle

Niedermolekulare organische Halbleiterschichten lassen sich aufgrund ihrer Struktur in einkristalline, polykristalline, teilkristalline und amorphe Systeme unterteilen. Die höchsten Ladungsträgerbeweglichkeiten in organischen Festkörpern wurden für organische Einkristalle veröffentlicht und markieren momentan das Limit bei etwa  $1\text{-}10\text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei Raumtemperatur [Kar99]. Aufgrund der aufwendigen Präparationsmethoden finden diese meist nur zu Forschungszwecken einen Einsatz.

Als Materialien für OLEDs haben sich Moleküle etabliert, die nicht zur Kristallisation neigen. Dies ist von Vorteil, da Korngrenzen die Lichtausbeute reduzieren. Im Gegensatz dazu werden möglichst stäbchen- oder plättchenförmige Moleküle, wie Pentacen, Tetracen oder die Oligothiophene im Bereich der organischen Feldeffekttransistoren verwendet [Hor99, Dim02], da diese Schichten mit einer hohen Ordnung bzw. Kristallinität bilden und so hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten zeigen.

Eine herausragende Stellung im Bereich der niedermolekularen Substanzen für OLEDs besitzt das  $\text{Alq}_3$ , welches schon in der ersten Veröffentlichung zu OLEDs auf Basis niedermolekularer Substanzen gleichzeitig als ETL und EML verwendet wurde [Tan87]. Bis heute hat es als ETL seine herausragende Stellung beibehalten. Es konnten Beweglichkeiten von  $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für Elektronen bestimmt werden [Nak00] und LUMO Werte im Bereich von 3 eV, so dass eine ausreichende Elektronenbeweglichkeit und eine effiziente Elektroneninjektion möglich sind. Ein raumladungsbegrenzter Transport konnte in diesem Material gezeigt [Stö00, Kiy02] und Haftstellen analysiert werden [Ste02].

Die Triaryllamine gehören zu den am besten untersuchten und meist verwendeten Lochleitern. Unter diesen spielt das  $\alpha$ -NPD eine besondere Rolle. Es zeigt durch ein HOMO im Bereich von 5,4 eV gute Lochinjektionseigenschaften und eine Lochbeweglichkeit von etwa  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [Nak00].

CuPc spielt aufgrund eines HOMOs von etwa 5 eV im Bereich der niedermolekularen OLEDs als Lochinjektionsschicht eine gewisse Rolle. Es findet aber auch Einsatz im Bereich der OFETs aus kleinen Molekülen, da es zu Kristallisation neigt und Löcherbeweglichkeiten um  $0,01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gezeigt werden konnten [Yua03].

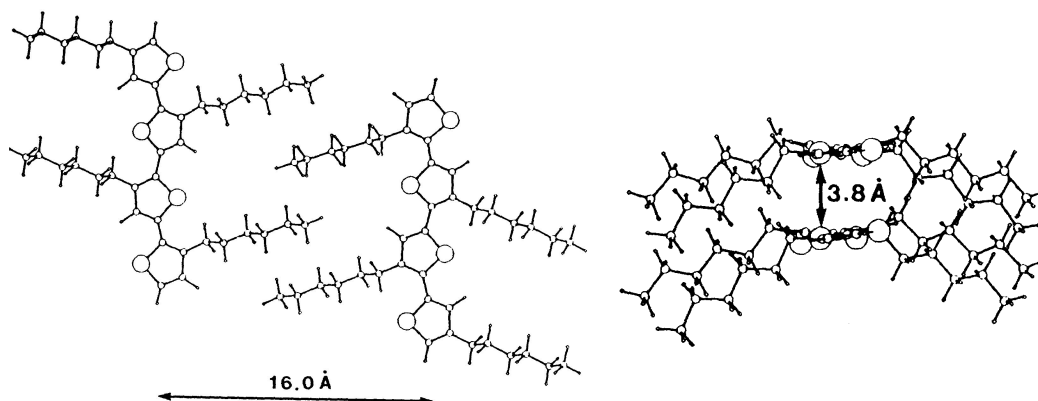
Bathocuproin (BCP) findet wegen seines tief liegenden HOMOs um etwa 6,5 eV Einsatz als Lochblocker (*HBL*, engl. *hole blocking layer*) [Kij99].

Bei  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  handelt es sich um ein Molekül, das in einer polymeren OLED als Farbstoffdotierung eingesetzt wurde [McG99]. Eine Fluoreszenzquanteneffizienz von 23% wurde für dieses Molekül berichtet. Das zentrale Europium (III) dieses Komplexes zeigt einen  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  Übergang, der zu einer scharfen Emission bei 613 nm führt. Im Bereich der OLEDs aus niedermolekularen Substanzen wurde dieses bis dato nicht eingesetzt. HOMO bzw. LUMO Werte dieses Moleküls lagen bei Erstellen dieser Arbeit nicht vor.

## 5.2 Polymere

Halbleitende Polymere lassen sich in amorphe, flüssigkristalline und teilkristalline Strukturen unterteilen.

Im Bereich der OLEDs haben sich, wie bei den niedermolekularen Substanzen, die Polymere durchgesetzt, die amorphe Schichten bilden. Dabei zählen die Polyphenylenvinylene (PPV), zusammen mit den Polyfluorenen (PF), den Polyphenylenen und den Polythiophenen (PT) zu den am besten untersuchten Polymeren [Ber00]. Im Bereich der OFETs finden die flüssigkristallinen und die teilkristallinen Schichten Einsatz. Dabei besitzen neben den flüssigkristallinen PF-Derivaten [Sir00a] regioregulare PT-Derivate eine herausragende Stellung [Bao96, Sir99a]. Aufgrund der regioregularen Seitenkettenkonfiguration bilden letztere teilkristalline Bereiche aus, die für hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten in diesen Materialien sorgen.



**Abbildung 5.2:** Strukturmodell von rr-P3HT aus [McC93].

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete regioregulare Poly(3-hexylthiophen) (rr-P3HT) ist sowohl in OLEDs als auch in OFETs untersucht worden [Bao96, Bar98a]. Das Polymer wird als regioregular bezeichnet, da der 3-Alkylsubstituent nahezu ausschließlich in der „head to tail“ (HT) Konfiguration vorliegt. Sind zusätzlich andere Konfigurationen, wie „head to head“ oder „tail to tail“ vorhanden, wird es regiorandom P3HT (ra-P3HT) genannt. Mit Hilfe spezieller Syntheserouten ist es möglich, regioregulares P3HT mit mehr als 99% HT-HT Kopplungen herzustellen [McC93, Che95]. Durch Röntgenbeugungsexperimente konnten in rr-P3HT Netzebenenabstände von 16 Å zwischen den Polymerketten und 3,5 Å für Stapelungen der  $\pi$ -Systeme benachbarter Polymerketten (*engl.*  $\pi$ - $\pi$  *stacking*) nachgewiesen werden [vgl. Abb. 5.2]. Diese teilkristalline Struktur wird als Grund für die hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten angenommen, die in diesem Material gefunden wurden. Mit rr-P3HT konnten OFETs mit einer Feldeffektbeweglichkeit bis  $0,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  hergestellt werden [Ull01].

### 5.3 Elektrodenmaterialien und Isolatoren

Als Elektrodenmaterialien kommen prinzipiell alle Metalle, oder hochdotierte Halbleiter bzw. hochdotierte Isolatoren in Frage. Neben einer guten Leitfähigkeit sollte das Material eine nur kleine Injektionsbarriere für die jeweils zu injizierende Ladungsträgersorte aufweisen. Im Fall der OLEDs muss eine Elektrode zusätzlich transparent sein, damit eine Lichtauskopplung gewährleistet wird. Dabei wird in nahezu allen Fällen auf Indium dotiertes Zinn-Oxid (ITO, *engl.* *indium tin oxide*) zurückgegriffen, da es sich in der Flüssigkristalldisplaytechnologie etabliert hat. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete ITO weist standardmäßig eine Dicke von 100 nm auf, zeigt einen Flächenwiderstand  $\leq 20 \Omega/\square$  und eine gute Transparenz im Bereich des sichtbaren Lichts (siehe Anhang A). Die Angaben zu Austrittsarbeiten für dieses Material schwanken stark und sind von der Dotierkonzentration, der Herstellungsweise und der Vorbehandlung dieser Schichten abhängig. Austrittsarbeiten um 4,7 eV werden nach Durchführung einer Ozonbehandlung berichtet, so dass eine gute Lochinjektion mit diesem Material möglich

**Tabelle 5.1:** Chemische Bezeichnungen, Abkürzungen und HOMO/ LUMO Daten der verwendeten organischen Halbleiter.

Chemische Bezeichnung	Abkürzung	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Referenz
regioregulares	rr-P3HT	4,8	2,4	[Bar98]
Poly(3-hexylthiophen)		4,4	2,1	[Mik02]
Tris(8-hydroxychinolino) aluminium(III)	Alq <sub>3</sub>	5,4	2,6	[Kij99]
		5,8	3,1	[Hil99]
		5,95	3,25	[Raj98a]
		5,85	3,15	[Raj98b]
		5,7	2,9	[Lee99]
		6,0	3,3	[Ada00]
N,N'-Di(1-naphtyl)-N,N'- -diphenylbenzidin	$\alpha$ -NPD	5,25	2,3	[Kij99]
		5,4	2,3	[Hil99]
		5,7	2,6	[Raj98a]
		5,2	1,9	[Lee99]
Tris(dibenzoylmethan)(mono- phenanthrolin)europium(III)	Eu(dbm) <sub>3</sub> phen	-	-	[McG99]
2,9-dimethyl-4,7-diphenyl -1,10-phenantrolin	Bathocuproin	6,1	2,4	[Kij99]
	BCP	6,5	3,0	[Hil99]
		6,7	3,2	[Ada00]
Kupferphthalocyanin	CuPc	5,2	3,6	[Hil99]
		4,8	3,8	[Lee99]

ist. Als weitere lochinjizierende Kontakte eignen sich Metalle wie Silber und Gold. Zur Elektroneninjektion kommen vorwiegend unedle Metalle wie Kalzium, Magnesium, Lithium, Barium etc. zum Einsatz. Da es sich hierbei um sehr instabile, hochreaktive Metalle handelt, werden diese meist mit einer Aluminiumschicht oder Silberschicht über-dampft oder zusammen mit diesen ko-verdampft. Aluminium mit einer Austrittsarbeit von 4,3 eV sollte eher zur Lochinjektion geeignet sein. Es wird jedoch auch oft bei hohen elektrischen Feldern und Materialien mit einer niedrigen Elektronenaffinität eine Elektroneninjektion beobachtet. Als alternative Kathode wurde im Rahmen dieser Arbeit Lithiumfluorid-Schichten (LiF) in Kombination mit Al, Ag und Ti untersucht. Bei LiF handelt es sich um einen Isolator mit einer Bandlücke von 14 eV, mit dessen Hilfe jedoch eine effektive Elektroneninjektion möglich ist [Hun97].

Im Fall der OFETs wurde Gold als Material für Source und Drain Elektroden verwendet. Als Gate-Isolator stand trocken oxidiertes SiO<sub>2</sub> zur Verfügung, das sich durch eine relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  von 3,9 auszeichnet. Als Gate-Elektrode wurde hoch n-dotiertes Si verwendet, das eine Leitfähigkeit im Bereich von 3-5 cm $\Omega^{-1}$  aufwies.

**Tabelle 5.2:** Chemische Bezeichnungen, Abkürzungen und wichtige Daten der verwendeten Metalle und Isolatoren.

Verbindung/Element	Abkürzung	Austrittsarbeit [eV]	Referenz
Indium Zinn Oxid	ITO	3,9-4,7	[Lee99],[San98] [Chk00],[Bei00]
Aluminium	Al	4,28	[Han80]
Silber	Ag	4,26	[Han80]
Titan	Ti	4,33	[Han80]
Kalzium	Ca	2,87	[Han80]
Gold	Au	5,1	[Han80]
Verbindung	Abkürzung	Energielücke [eV]	Referenz
Lithumfluorid	LiF	14,2	[Kun82]

# Kapitel 6

## Probenpräparation

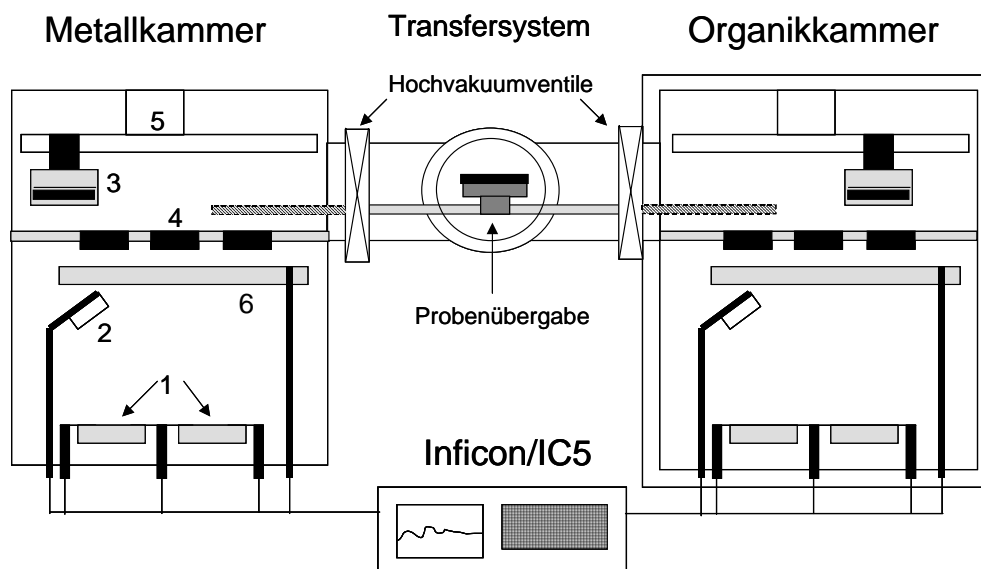
Im folgenden Kapitel werden die Herstellung und Geometrie der untersuchten OLEDs und OFETs beschrieben. Dabei wird zunächst auf die Schichtpräparation von vakuum-sublimierbaren, niedermolekularen organischen Halbleitern und dann die nasschemische Präparation der Polymere eingegangen. Anschließend werden die Bauteilgeometrien und die Vorgehensweise bei der Herstellung der Bauelemente beschrieben.

### 6.1 Schichtherstellung

Die Herstellung eines organischen Bauelementes erfordert das Aufbringen von Schichten im Bereich von etwa 1-200 nm. Die Schichtherstellung von sublimierbaren organischen Halbleiter aus funktionellen Molekülen, Metallen und Alkalihalogeniden fand daher mittels eines thermischen Vakuumdampfungsverfahrens (*PVD*, engl. *physical vapor deposition*) statt. Polymerschichten wurden mit Hilfe des Aufschleuderns (engl. *spin coating*) oder durch einfaches Eintrocknen (engl. *drop casting*) der Polymerlösung in inerter Atmosphäre erzeugt.

#### 6.1.1 Schichten aus funktionellen Molekülen

Die funktionellen organischen Moleküle wurden in einer PVD-Kammer (Balzers BAK 640) bei einem Restgasdruck von etwa  $10^{-6}$  mbar aufgedampft. Diese Kammer ist über ein Transfersystem mit einer zweiten Kammer (Balzers BAK 600) verbunden, in der die Alkalihalogenide und Metalle bei einem Restgasdruck von ebenfalls etwa  $10^{-6}$  mbar aufgedampft wurden (vgl. Abb. 6.1). Die Trennung der beiden Kammern war nötig, da organische Materialien bei niedrigeren Temperaturen (um 250° C) als Metalle und Alkalihalogenide (um 1000° C) sublimieren. Somit konnte eine Resublimation von den Kammerwänden und eine ungewollte Durchmischung der Materialien weitgehend unterdrückt werden. Pro Kammer lassen sich sechs resistiv beheizte Verdampfungsschiffchen aus Molybdän oder Wolfram betreiben. Die Schiffchen sind dabei durch Abschirmblenden voneinander getrennt und zunächst durch einen steuerbaren Shutter von der zu bedampfenden Probe abgeschirmt. Die Überwachung der Dampftrate mit Hilfe von Schwingquarzen und die Spannungsreglung der Sublimationsquellen wurde mit einem Prozesssteuergerät (Leybold, Inficon IC5) durchgeführt.

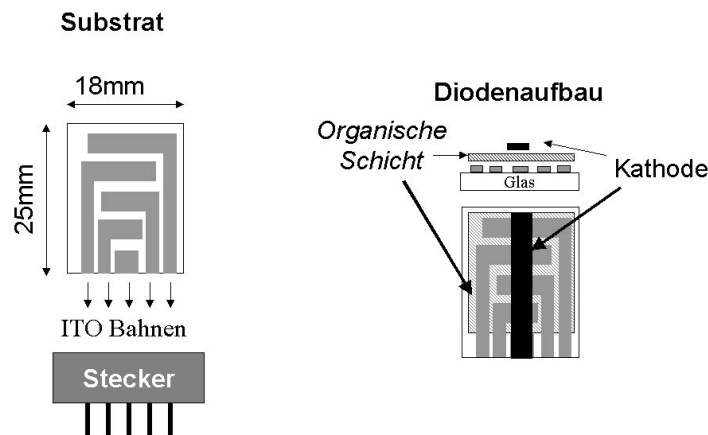


**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung der Vakuumkammern zur Sublimation der Metalle, der Erdalkalimetallverbindungen und der organischen Moleküle. Markiert sind: Verdampfungsquellen (1), Schwingquarze (2), Proben und Maskenhalter (3), Schattenmasken (4), das x-y Positionierungssystem (5) und der Shutter (6).

Die Proben lassen sich über ein Load-Lock System in den Transfertunnel bringen. Von dort können sie in die verschiedenen Kammern gefahren werden. In den Kammern sorgt eine Verschiebeeinheit für das Abnehmen der Probe und die Positionierung über der gewünschten Quelle. Eine Schattenmaske befindet sich in einem Einschub direkt unter der Probe. Diese kann im Vakuum gewechselt werden, wobei drei verschiedene Schattenmasken zur Auswahl stehen. Zur Bedampfung wird die Probe über der gewünschten Quelle positioniert und in Rotation versetzt, um eine möglichst hohe Homogenität der Schichten zu gewährleisten. Die organischen Moleküle werden typischerweise mit einer Rate von  $0,2 \text{ nm/s}$  verdampft. Die Alkalihalogenid- und Metallschichten werden bei  $0,02 \text{ nm/s}$  bzw.  $1 \text{ nm/s}$  abgeschieden. Eine detaillierte Beschreibung der Vakuumanlagen ist in [Ste01, vMa03] zu finden.

### 6.1.2 Polymerschichten

Die Polymerschichten wurden in einer stickstoffgefüllten Handschuhbox (*engl. Glove-box*) der Fima MBraun mit einem Wasser- und Sauerstoffgehalt von weniger als 1ppm, hergestellt. Dazu wurden in der Handschuhbox Polymerpulver in einem Lösungsmittel, in dieser Arbeit ausschließlich Chloroform, eingewogen und gelöst. Zur Herstellung der Schichten stand ein in der Handschuhbox integrierter Spincoater (Specialty Coating Systems, Model P-6708D) zur Verfügung. Dabei wurde das zu beschichtende Substrat auf den Drehteller (*engl. Chuck*) des Spincoaters gelegt und durch eine Vakuumpumpe angesaugt. Die Polymerlösung wurde durch einen Spritzenfilter (PTFE,  $0,2 \mu\text{m}$  oder  $0,45 \mu\text{m}$  Porengröße) aufgetragen und das Substrat anschließend zur Rotation gebracht. Durch



**Abbildung 6.2:** Darstellung der Geometrie der ITO-Substrate und einer fertiggestellten OLED.

die Konzentration der Polymerlösung und die Geschwindigkeit des Drehtellers ließen sich Schichtdicken von etwa 5 nm bis zu einigen 100 nm reproduzierbar realisieren.

Als alternative Beschichtungsmethode wurde die Polymerlösung in der Handschuhbox auf dem Substrat eingetrocknet, was jedoch zu nicht kontrollierbaren Schichtdicken führte.

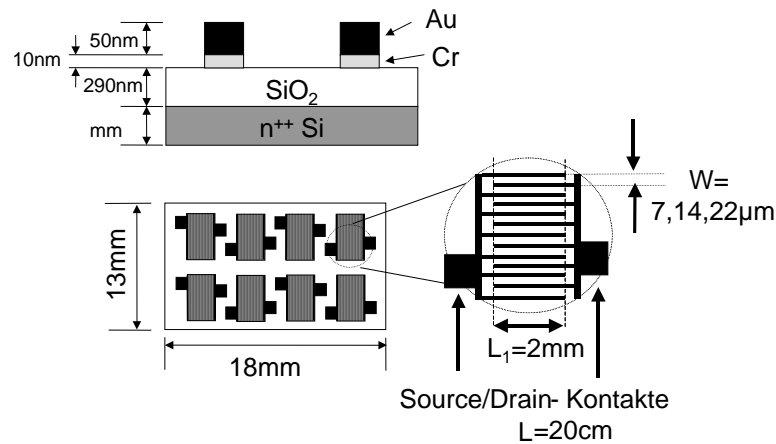
## 6.2 Bauteilgeometrie und -herstellung

Zur Herstellung von OLEDs und OFETs wurde auf speziell hergestellte Substrate zurückgegriffen. Als Grundlage für Diodenbauelemente dienten flächig mit ITO beschichtete Glassubstrate (Merck KGaA). Für die Transistorbauelemente wurden strukturierte Substrate auf Silizium Basis zur Realisierung von Bottom-Gate Transistoren verwendet. Nach Herstellung der Bauteile wurden diese zur elektrischen Charakterisierung mit einem Transfershuttle in eine weitere Handschuhbox (Inertec AG) geschleust.

### 6.2.1 OLEDs

Als Substrate für die OLEDs dienten kommerziell erhältliche ITO beschichtete Glasplatten. Zwischen dem Trägerglas und der ITO-Schicht befand sich eine  $\text{SiO}_2$  Barrierschicht, um die Diffusion von Ionen aus dem Glas in das ITO zu minimieren. Das ITO wurde zunächst photolithographisch strukturiert, so dass die in Abbildung 6.2 dargestellten Strukturen entstanden. Die strukturierten Substrate wurden standardmäßig in einem Ultraschallbad mit Aceton und Methanol gereinigt, um lösliche Adsorbate zu entfernen. Danach folgte eine Reinigung mit einem alkalischen Detergenz (Deconex, 5%, Fa. Max F. Keller), ebenfalls in einem Ultraschallbad. Abschließend wurden die Substrate mit Reinstwasser (Millipore, Elix 10) gespült, um restliche Partikel und Ionen von der Oberfläche zu entfernen. Vor der Beschichtung wurden die ITO-Substrate 30 Minuten mit einer Quecksilberlampe bestrahlt (Ultra-Violet Products Ltd., UVP100 Ozon Cleaner),





**Abbildung 6.3:** Aufbau und Geometrie der verwendeten OFET-Substrate.

um die Austrittsarbeit des ITOs zu verbessern [So99, Chk00, Bei00]. Die Dotierung der obersten ITO Schichten mit Sauerstoff, sowie die Reinigung von organischen Adsorbaten wird als möglicher Grund für diese Austrittsarbeitsverbesserung diskutiert.

Die strukturierten Substrate wurden danach mit einer oder mehreren organischen Filmen beschichtet und abschließend eine streifenförmige Kathode aufgebracht, wie schematisch ebenfalls in Abbildung 6.2 zu erkennen ist. Dadurch entstanden an den Schnittflächen der ITO-Bahnen mit der Kathode vier  $0,1\text{ cm}^2$  große Dioden auf einem Substrat. Die ITO-Fläche am unteren Ende des Substrates diente dabei lediglich zur besseren Haftung des Metalls. In einem Herstellungsprozess konnten vier solcher Substrate parallel hergestellt werden.

### 6.2.2 OFETs

Als OFET-Substrate standen Bottom-Gate Strukturen zur Verfügung, die im Fachgebiet Halbleitertechnik der Technischen Universität Darmstadt hergestellt wurden. Die Basis dieser Substrate bildete ein n-dotierter Silizium Wafer (3 Zoll), der als Gate-Elektrode genutzt wurde. Die thermisch oxidierte Oberfläche des Wafers diente als Gate-Isolator. Für die Erzeugung der Source- und Drain-Elektroden wurde eine 10 nm dicke Chrom-Schicht, gefolgt von 50 nm Gold flächig auf das Oxid aufgedampft. Das Chrom sorgt dabei für eine bessere Haftung des Goldes auf dem  $\text{SiO}_2$ . Photolithographisch wurden anschließend fingerförmige Kammstrukturen (*engl. interdigitated*) aus Au/Cr hergestellt, die die Source- und Drain-Elektroden des Transistors bildeten. Die Kanalbreite  $W$  betrug 2 cm pro Transistor und teilt sich auf je 50 Finger für Source und Drain mit 2 mm Länge auf (vgl. Abb. 6.3). Ein Wafer wurde dazu in neun Substrate mit den Abmessungen von  $(13 \times 18)\text{ mm}^2$  unterteilt. Auf einem Substrat befanden sich wiederum acht Transistorstrukturen, wobei vier von diesen  $7\text{ }\mu\text{m}$  Kanallänge und je zwei  $14\text{ }\mu\text{m}$  bzw.  $22\text{ }\mu\text{m}$  Kanallänge  $L$  besaßen. Die Kanallängen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop nachgemessen. Die Isolatordicke wurde bei den verwendeten Wafer-Chargen zu 210 nm und 290 nm durch Kapazitätsmessungen, Pulsmessungen (siehe Anhang B.1)

und der Spektrellellipsometrie bestimmt. Zur Herstellung eines OFETs wurden diese Transistorsubstrate in Aceton und Ethanol vorgereinigt und in Piranha Säure (70vol% konzentrierte Schwefelsäure + 30vol% konzentriertes Wasserstoffperoxid) geätzt. Diese Säurebehandlung sorgte dafür, dass organische Reste von der Oberfläche entfernt wurden und eine barrierefreie Injektion von den Source-Drain Elektroden in den organischen Halbleiter möglich war. Als Hauptgrund für diese Injektion wird eine Energiebarriere durch eine Goldverbindung an der Oberfläche verantwortlich gemacht, die nach dem Ätzprozess verschwand (siehe Anhang B.2). Auf weitere Modifikationen der Oberflächen bei der Transistorvorbehandlung wird in den Ergebniskapiteln näher eingegangen. Abschließend wurden die Substrate mit Reinstwasser gespült und zur Polymerbeschichtung in die Handschuhbox transferiert.

# Kapitel 7

## Bauteilcharakterisierung

Die hergestellten Proben wurden mit unterschiedlichen Methoden untersucht. Dabei standen stets die elektrische und optische Charakterisierung im Vordergrund, aber auch Elementar- und Strukturanalysen wurden durchgeführt. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die verwendeten Methoden gegeben.

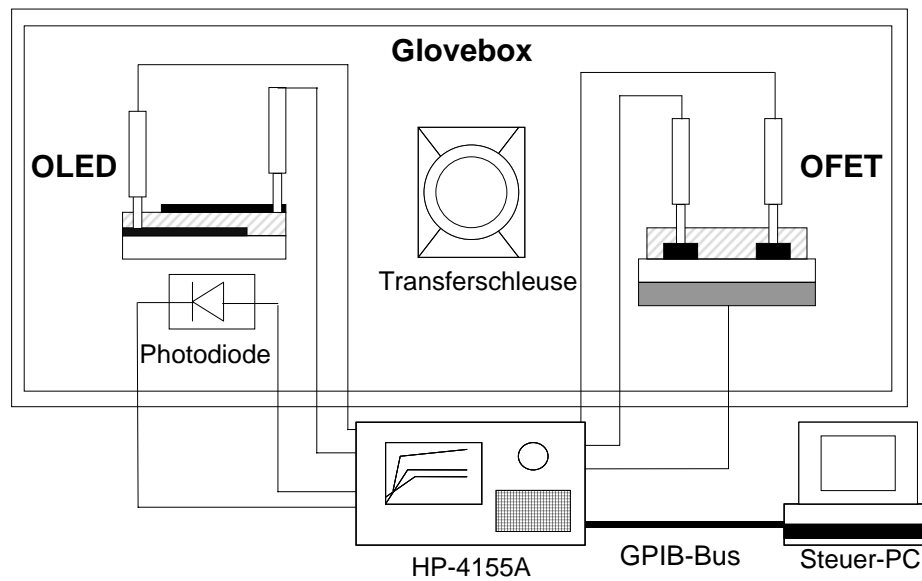
### 7.1 Elektrische Charakterisierung

Die zentrale Methode zur Charakterisierung der Dioden- und Transistoreigenschaften stellen Strom-Spannungs (I-U) Kennlinien und im Fall der OLEDs Strom-Spannungs-Lumineszenz (I-U-L) Kennlinien dar. Diese wurden stets in inerter Atmosphäre ermittelt. Hierzu wurde ein Hewlett Packard Semiconductor Parameteranalysator (HP 4155A) genutzt, der über vier unabhängige Spannungsquellen und Messeinheiten verfügt und das Messen von Strömen bis in den Pikoamperebereich ermöglicht (vgl. Abb. 7.1).

#### 7.1.1 Strom- Spannungs- Lumineszenzkennlinien von OLEDs

Zur Messung der Strom-Spannungs-Lumineszenzkennlinien wurden die OLEDs in einen speziell konstruierten Messplatz eingebracht, so dass jeweils die Leuchtfläche einer OLED mit einem Abstand von etwa 2 mm direkt auf eine Photodiode (Siemens, BPW34B) gerichtet war. Die Photodiode zeichnet sich durch eine nahezu gleichbleibende Lichtempfindlichkeit für den sichtbaren Bereich aus. Mit Hilfe von Federkontakten wurden die Bauteile kontaktiert. Dabei wurde der Kathodenstreifen mit einem einzigen Kontakt und die strukturierten ITO Bahnen jeweils mit einem weiteren Federkontakt beaufschlagt. Bei Anlegen einer Spannung an die OLED konnte auf diese Weise der Bauteilstrom und das Stromsignal der Photodiode parallel gemessen werden.

Zur Bestimmung der Leuchtdichte wurde das Photodiodensignal mit einem Spotphotometer (Minolta, CS100) kalibriert. Dieses verfügt über drei empfindliche Siliziumphotodioden, die das Farb- und Helligkeitsempfinden eines Standardbeobachters nachbilden. Mit diesem Gerät sind neben der Leuchtdichte auch die CIE-Farbkoordinaten direkt messbar.



**Abbildung 7.1:** Schematische Darstellung der Messplätze zur elektrischen Charakterisierung der OLEDs und OFETs.

### 7.1.2 Strom-Spannungskennlinien von OFETs

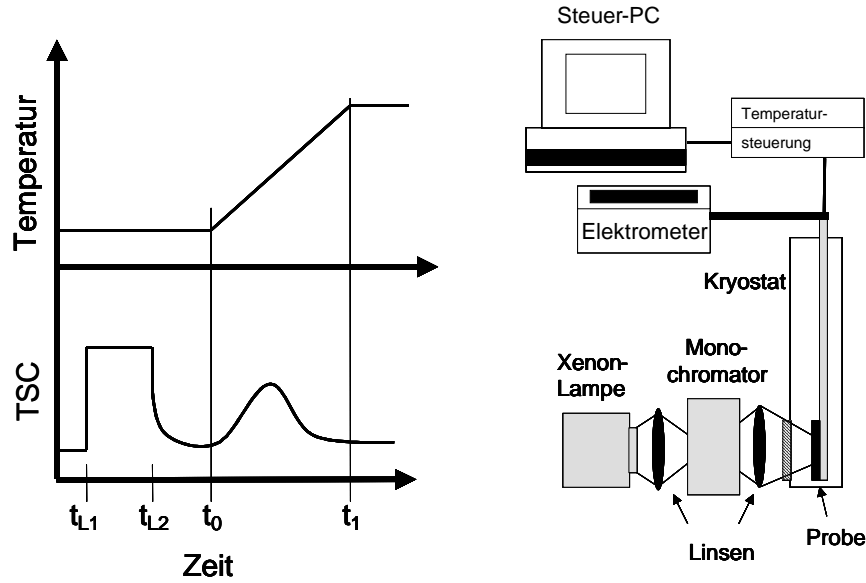
Zur elektrischen Charakterisierung der OFETs werden diese in eine spezielle Messvorrichtung eingebaut [Fin04]. Dabei wird das Substrat auf einen elektrisch kontaktierten Kupferblock gelegt, der den Kontakt zur Gate-Elektrode herstellt. Mit zwei beweglichen Federkontakten wird eine Verbindung zu den Source- und Drain-Elektroden einer der Transistoren hergestellt. Die Kontaktierung der acht OFET auf einem Substrat wurde durch eine x-y Positionierungsmöglichkeit gewährleistet.

### 7.1.3 Thermisch stimulierte Ströme

Zur Detektion von Haftstellen wurde die Methode der thermisch-stimulierten Ströme (*TSC*, engl. *thermally stimulated currents*) genutzt. Dabei ist es möglich, in einem Diodenaufbau durch eine lineare Heizrate besetzte Haftstellen sukzessive zu entleeren und aus dem detektierten Entladestrom die energetische Verteilung der Haftstellen abzubilden.

### Theoretische Grundlagen der TSC

Die mit der TSC zu untersuchenden Bauteile wurden im Dunkeln, ohne optische Generation von Ladungsträgern, im thermischen Gleichgewicht abgekühlt. Durch optische Bestrahlung bei tiefer Temperatur wurden Ladungsträgerpaare erzeugt und durch ein elektrisches Feld (etwa  $10^6 \text{ V/m}$ ) getrennt. Dabei wurde das elektrische Feld so gewählt, dass es zu keinen Injektionsströmen kommt. Die separierten Ladungsträger besetzen auf dem Weg durch die Probe Haftstellen und bleiben aufgrund der zu geringen thermischen



**Abbildung 7.2:** Schematische Darstellung einer TSC Messung (links), dabei bezeichnet  $t_{L1}$  bis  $t_{L2}$  die Ladedauer und  $t_0$  bis  $t_1$  die Auslesezeit, sowie der prinzipielle Aufbau des TSC Spektrometers (rechts).

Aktivierung in diesen gefangen. Durch eine lineare Heizrate werden nachfolgend diese Ladungsträger thermisch befreit, so dass zunächst ein Arrhenius-förmiger Anstieg im Strom beobachtet werden kann. Mit zunehmender Entleerung der Haftstelle erreicht der gemessene Strom ein Maximum und fällt dann kontinuierlich ab. Eine Messung ist schematisch in Abbildung 7.2 dargestellt.

Randall und Wilkins [Ran45] lösten erstmals die Ratengleichung für einen thermisch stimulierten Strom mit der Annahme eines diskreten Haftstellenniveaus der energetischen Tiefe  $\Delta E_T$  und einer geringen Wahrscheinlichkeit des Wiedereinfangs eines Ladungsträger nach einmaliger Befreiung (Kinetik 1. Ordnung). Die Leitfähigkeit beträgt in diesem Fall:

$$\sigma_{TSC} = n_t e \mu \tau \nu_0 \exp \left\{ \frac{-\Delta E_T}{k_B T} - \frac{\nu_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \frac{-\Delta E_T}{k_B T'} dT' \right\} \quad (7.1)$$

Dabei entspricht  $n_t$  der Dichte der gefüllten Haftstellen,  $\mu$  der Beweglichkeit,  $\tau$  der Lebensdauer der Ladungsträger im Transportband und  $\nu_0$  der Sprungfrequenz der gefangenen Ladungsträger. Die angelegte lineare Heizrate wird mit  $\beta$  bezeichnet.

Unter der Annahme, dass  $\mu$ ,  $\nu_0$  und  $\tau$  temperaturunabhängig sind und durch Berücksichtigung des Terms erster Ordnung einer Mehrfachintegration von Gleichung 7.1 lässt sich die thermisch stimulierte Leitfähigkeit als Funktion der Maximumtemperatur  $T_M$  ausdrücken [Cow67].

Mit der Substitution:  $A = n_t \tau e \mu \nu_0$  und  $B = \nu_0 / \beta$  ergibt sich:

$$\sigma_{TSC} = A \exp \left\{ \frac{-\Delta E_T}{k_B T} - B \frac{\Delta E_T}{k_B} \exp \left( \frac{-\Delta E_T}{k_B T} \right) \left( \frac{k_B T}{\Delta E_T} \right) \right\} \quad (7.2)$$

$$B = \frac{\left( \frac{\Delta E_T}{k_B} \right)^2 \exp \left( \frac{\Delta E_T}{T_M k_B} \right)}{T_M^2 \left( \frac{\Delta E_T}{k_B} + 2T_M \right)} \quad (7.3)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen lässt sich die Haftstellentiefe durch die Maximumstemperatur des TSC Signals abschätzen.

Werden die Ladungsträger nach der Befreiung aus einer Haftstelle wieder eingefangen (Kinetik 2. Ordnung), lassen sich die Ratengleichungen ebenfalls lösen [Gar48]. Eine Näherung liefert, wie für die Kinetik 1. Ordnung, die Leitfähigkeit als Funktion der Maximumstemperatur. Eine Abschätzung der Haftstellentiefe setzt in diesem Fall jedoch eine Reihe von unbestimmten Parametern voraus und wurde aus diesem Grund in der Arbeit nicht verwendet.

Ein detailliertes Studium der energetischen Verteilung der Haftstellen ist mit Hilfe der Methode der fraktionierten TSC möglich [Ste01, vMa03].

### Messaufbau und -durchführung

Das TSC-Spektrometer wurde im Rahmen einer Doktorarbeit [Ste01] entwickelt und soll hier nur prinzipiell erläutert werden. Detailliertere Beschreibungen sind in [Ste01] und [vMa03] zu finden. Die schematische Darstellung des TSC Spektrometers ist in Abbildung 7.2 zu sehen. Als Kernstück dieser Apparatur dient ein Durchflusskryostat (Oxford, Optistat CF). Für eine Messung werden die Proben zunächst elektrisch kontaktiert und dann in den Kryostaten gebracht. Während der Kontaktierung wurden sie für etwa fünf Minuten Umgebungsatmosphäre ausgesetzt. Es hatte sich in vorherigen Messungen gezeigt, dass bei Verwendung von ITO und Al-Elektroden in diesem Zeitraum keine Veränderungen in den TSC Signalen zu beobachten waren. Der Kryostat konnte wahlweise mit flüssigem Stickstoff oder Helium gekühlt werden. Nach dem Kühlvorgang wurde die Probe mit Hilfe einer 150 Watt Xenon-Lampe in Kombination mit einem Monochromator (Oriol) optisch geladen. Während des Ladens wurde mit Hilfe eines Elektrometers (Keithley 6517A) eine Spannung von -0,3 V oder -2 mV an der Diode in Sperrrichtung angelegt. Der letztere Wert entspricht lediglich der Offset-Spannung des Elektrometers und wurde bei sehr leitfähigen Proben genutzt. Unmittelbar nach dem Ladeprozess wurde eine Auslesespannung, ebenfalls -0,3 V oder -2 mV, angelegt. Um kapazitive Effekte durch das Laden abklingen zu lassen, folgte nach dem Laden zunächst eine Wartezeit zwischen drei und fünf Minuten. Anschließend wurde an der Probe mit Hilfe von zwei separat gesteuerten Heizelementen eine lineare Heizrate von 10 K/min angelegt. Dabei war ein Heizelement für das Heizen des Kryostaten, das andere für das Heizen der Probe zuständig. Als thermisches Austauschgas im Probenraum diente gasförmiges Helium. Während der Heizrate wurde durch das Elektrometer der thermisch stimulierte Strom detektiert, der als Funktion der Temperatur das TSC-Spektrum darstellt.

## 7.2 Optische Charakterisierung

Zur optischen Charakterisierung der Material- und Bauteileigenschaften standen zwei Spektrometer zur Verfügung. Für die Transmissionsmessungen wurde ein UV/VIS/NIR Spektrometer (Perkin-Elmer, Lambda 900) und für die Photo- und Elektrolumineszenz-messungen ein Fluoreszenzspektrometer (Varian, Cary Eclipse) verwendet.

### 7.2.1 Transmissionsmessungen

Bei dem UV/VIS/NIR Spektrometer handelt es sich um ein Zweistrahlsspektrometer mit Doppelmonochromatorsystem. Durch holographische Gitter in Kombination mit einer Wolfram-Halogenlampe und einer Deuterium-Lampe lassen sich Wellenlängen im Bereich von 185 nm bis 3300 nm selektieren. Detektiert wird das einfallende Licht durch einen Photomultiplier oder eine PbS-Zelle. Das Instrument diente der Messung der Transmission  $T$  durch eine organische Halbleiterschicht auf einem Glas- oder Quarzsubstrat. Die Transmission ergibt sich zu:

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha d) \quad (7.4)$$

Dabei entspricht  $I_0$  der eingestrahnten Lichtintensität und  $I$  der Intensität nach Durchgang durch die Probe. Mit  $d$  wird die Probendicke und mit  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient bezeichnet. Zur Bestimmung der Orientierung der organischen Moleküle wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Polarisator in Kombination mit diesem Spektrometer verwendet. Dabei wird der Dichroismus  $DR$  als Maß der Orientierung der Moleküle definiert. Dieser ist von der Schichtdicke des Halbleiters unabhängig und ergibt sich aus dem Verhältnis der Absorbanzen  $A$  oder des Absorptionskoeffizienten bei verschiedenen Polarisatorstellungen. Bei Vernachlässigung der Reflexionsverluste ergibt sich  $A$  gemäß:

$$A = -\ln T \quad (7.5)$$

Durch das Verhältnis der maximalen ( $A_{max}$ ) zur minimalen Absorbanz ( $A_{min}$ ) wird  $DR$  beschrieben:

$$DR = \frac{A_{max}}{A_{min}} \quad (7.6)$$

Dabei wird  $A_{max}$  als die Absorbanz interpretiert bei der eine Polarisierung parallel zur Ausrichtung der Moleküle vorliegt. Entsprechend wird bei  $A_{min}$  eine zur Polarisierung senkrechte Ausrichtung der Moleküle angenommen.

### 7.2.2 Photolumineszenz und Elektrolumineszenz

Das Fluoreszenzspektrometer Cary Eclipse diente zur Photo- (PL) und Elektrolumineszenzmessung (EL). Dieses Gerät verfügt über eine gepulste Xenonlampe als Anregungs-

quelle, die in einem Spektralbereich von 190 nm bis 900 nm emittiert. Des Weiteren verfügt es über einen Monochromator vor und hinter der Probe sowie über diverse optische Filter, so dass bei Photolumineszenzexperimenten sowohl die Messung der Anregungs- als auch der Emissionsspektren in Reflexionsstellung möglich war. Zur Detektion der Elektrolumineszenz wurde eine OLED in dem Emissionskanal des Spektrometers positioniert. Die OLED befand sich dabei in einem stickstoffgefüllten Probenrezipienten mit einem Quarzglasfenster und elektrischen Durchführungen. Mit einer Spannungsquelle wurde die OLED angesteuert und das Leuchten spektral aufgelöst detektiert.

### 7.3 Röntgendiffraktometrie

Zur Untersuchung von Strukturparametern wurden Röntgenbeugungsexperimente (*XRD*, engl. *x-ray diffraction*) durchgeführt. Dazu stand ein Vierkreis-Röntgendiffraktometer der Firma Seifert (PTS XRD 3003) zur Verfügung. Die Messung wurde in einer Bragg-Brentano Geometrie durchgeführt, wobei zur Optimierung der Signalintensität ohne Monochromator, ohne Soller und mit offenen Schlitzblenden gearbeitet wurde. Zur Bestimmung der Netzebenenabstände  $d$  wurden die Diffraktogramme mit Hilfe der Bragg-Gleichung ausgewertet:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (7.7)$$

In dieser Gleichung entspricht  $n$  der Ordnung der Interferenz,  $\lambda$  der Wellenlänge der verwendeten Kupferröntgenröhre und  $\theta$  beschreibt den Winkel des einfallenden Röntgenstrahls zur Substratoberfläche.

### 7.4 Sekundärionenmassenspektroskopie

Ein Sekundärionenmassenspektrometer der Firma Cameca (ims 5f) wurde für die elementspezifische Tiefenprofilanalyse genutzt. Als Ionenquelle diente eine Duoplasmatron Gasentladungsquelle für  $O^{2+}$  Ionen. Diese wurden aufgrund ihrer hohen Ionisationswahrscheinlichkeit für Lithium verwendet, dem die Hauptaufmerksamkeit dieser Untersuchungen galt. Während der Messungen rasterte der Ionenstrahl mit einem Durchmesser von einigen Mikrometern eine Fläche etwa  $100 \times 100 \mu m^2$  ab. Dabei werden die von der Probenoberfläche abgetragenen Elemente, Ionen, Cluster etc., massenspezifisch detektiert. Durch Aufzeichnung der Element-Signale als Funktion der Zeit ist eine Information über die Verteilung der Elemente senkrecht zur Oberfläche möglich.



# Kapitel 8

## Untersuchungen zum Ladungsträgertransport

Die chemische Struktur eines organischen Halbleiters lässt nur eine bedingte Aussage über die Leistungsfähigkeit eines daraus hergestellten Halbleiterbauelementes zu. Der Einfluss der Präparation der organischen Halbleiterschicht als Möglichkeit zur Steuerung eines gewünschten Eigenschaftsprofils gewinnt zunehmend an Bedeutung. In organischen Feldeffekttransistoren ist die Einstellung einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit überaus wichtig für die Realisierung elektronischer Schaltkreise. Daher wird im Folgenden gezeigt, wie die Feldeffektbeweglichkeit in einem OFET aus einem vorgegebenen Material gezielt durch präparative Methoden beeinflusst werden kann. Es werden dazu verschiedene Möglichkeiten der Steuerung des Ladungsträgertransports am Beispiel des rr-P3HT systematisch erörtert. Dieses Material stellt eine interessante Klasse von halbleitenden Polymeren dar, da aufgrund der regioregularen chemischen Struktur dünne polymere Schichten mit einem kristallinen Anteil hergestellt werden können. Diese Eigenschaft ist einer der Schlüssel zur Herstellung elektronischer Bauelemente mit einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit. Erst seit jüngster Zeit verfolgt man Ansätze, die Ladungstransporteigenschaften durch Herstellungs- und Prozessparameter gezielt zu verbessern. Aus diesem Grund werden im Folgenden Ladungstransportstudien sowohl in OLEDs und OFETs vorgestellt und anschließend Einflussgrößen auf die OFET Eigenschaften demonstriert.

### 8.1 Ladungstransport in rr-P3HT

Bevor man Einflussgrößen auf den Ladungstransport untersucht, ist es überaus wichtig, ein Grundverständnis des Transportmechanismus zu gewinnen. Da rr-P3HT teilkristalline halbleitende Polymerschichten bildet [McC93] und Beweglichkeitswerte bis  $0,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  berichtet wurden [Bao96, Sir99a, Ull01], kann man davon ausgehen, dass die kristallinen Bereiche den Transport stark beeinflussen. Diese hohen Beweglichkeitswerte wurden z.B. als Feldeffektbeweglichkeiten in Transistoren oder aus Flugzeitmessungen [Jus00] im Kleinsignalfall bestimmt. Wesentlich niedrigere Volumenbeweglichkeiten (um  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) wurden bei gleichen Materialien durch die Auswertung von Diodenkenn-

linien in diesem Material berichtet [Raj02]. Dabei werden starke Abhängigkeiten der Beweglichkeitswerte von der Regioregularität des Polymers [Sir99a] berichtet, die direkt mit dem Anteil an Kristallinität verknüpft sein sollte. Einen weiteren großen Einfluss sollte die Synthesereinheit des rr-P3HT haben, was bis heute jedoch nur für ra-P3HT explizit gezeigt wurde [Pan00].

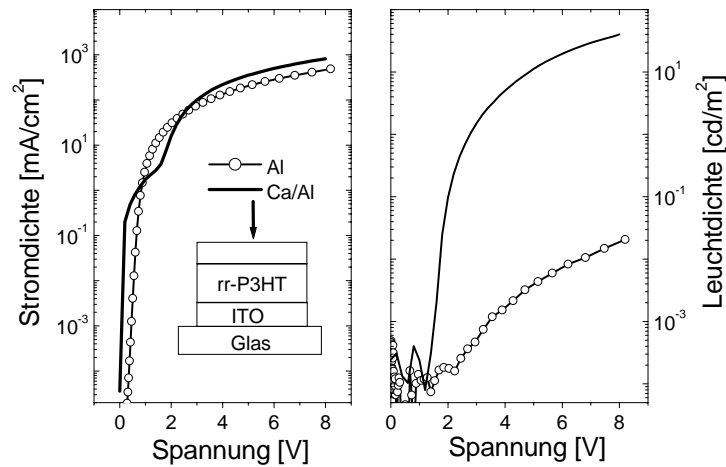
Im Folgenden soll der Ladungstransport in unaufgereinigtem, kommerziell erhältlichem rr-P3HT (Sigma-Aldrich Chemie GmbH) detailliert untersucht werden. Dabei werden gezielt der raumladungsbegrenzte Volumentransport in einer Diodenkonfiguration und der grenzflächendominierte Transport in OFETs verglichen und transportrelevante Größen diskutiert. Außerdem wird gezeigt, dass mit dem in Kapitel 4.1.2 vorgestellten Modell bei Nutzung der experimentell zugänglichen Größen eine Simulation des raumladungsbegrenzten Volumentransports möglich ist.

Wegen der Komplexität des Ladungstransports in amorphen organischen Systemen ist eine realistische Beschreibung oft nur mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen möglich [Bäs93]. Da rr-P3HT teilkristalline Halbleiterschichten bilden kann, ähnelt es strukturell den wesentlich besser verstandenen anorganischen Halbleitern. Aus diesem Grund werden hier klassische Betrachtungsweisen wie die SCLC-Theorie im Fall der Dioden und die klassischen Transistorthorien im Fall der Transistoren für deren Beschreibung genutzt.

### 8.1.1 Ladungsträgertransport in OLEDs

Das einfachste Bauteil zur Untersuchung des Ladungsträgertransports ist eine Diodenkonfiguration, die lediglich aus dem zu untersuchenden Material zwischen einer ITO-Anode und einer Kathode besteht. Die Nutzung von ITO ist sinnvoll, da es sich wegen seiner hohen Austrittsarbeit um 4,7 eV hervorragend zur Lochinjektion eignet. Zudem lassen sich dadurch bei einer möglichen Lichtauskopplung Aussagen über die Ladungsträgerbalance im Bauteil machen. Um den Ladungstransport mit Hilfe der SCLC-Theorie beschreiben zu können, ist es vorteilhaft, wenn eine Ladungsträgersorte als Majorität vorliegt, da diese Theorie im einfachsten Fall von einem unipolaren Strom ausgeht. Durch die Wahl des Kathodenmaterials lässt sich die Injektion von Elektronen gezielt steuern und die Majoritätsladungsträgersorte in bestimmten Grenzen variieren. Entscheidend sind hierbei die Injektionsbarrieren, die durch Austrittsarbeit der Kathode und dem LUMO des Polymers gebildet werden. Kalzium ( $\Phi_{M,Ca} = 2,4 \text{ eV}$ ) kann als ein guter elektroneninjizierender Kontakt angesehen werden. In Kombination mit einer ITO-Anode führt dies zu einer bipolaren Ladungsträgerinjektion. Um eine möglichst unipolare Injektion, d.h. bei Nutzung einer ITO Anode Löchermajoritäten (*engl. hole only device*) einzustellen, wäre es günstig, mit einem edlen Kathodenmetallen wie Gold zu arbeiten, damit eine Elektroneninjektion ausgeschlossen werden kann. Da in Bauteilen mit diesen Kathodenmaterialien jedoch häufig Kurzschlüsse aufgrund der Diffusion dieser Metalle in das Polymer unter Ausbildung von leitfähigen Pfaden beobachtet werden, ist die Auswahl meist auf Aluminium ( $\Phi_{M,Al} = 4,3 \text{ eV}$ ) beschränkt. Auch Al in Kombination mit rr-P3HT lässt Injektionsbarrieren für Elektronen von etwa 1,5 eV erwarten und sollte sich dementsprechend für ein hole-only-device eignen.

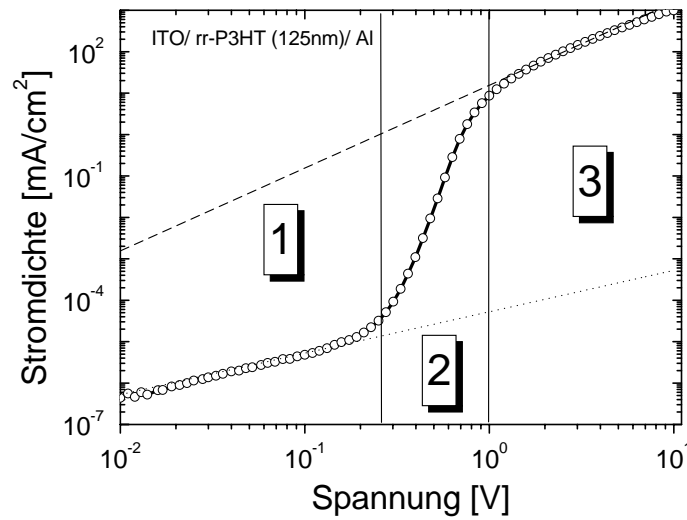
In Abbildung 8.1 sind Strom-Spannungs (IU) und Lumineszenz-Spannungs (LU) Kennlinien von zwei organischen Leuchtdioden mit rr-P3HT-Filmen gleicher Schichtdicke dar-



**Abbildung 8.1:** Strom- Spannungs- und Leuchtdichte- Spannungs-kennlinien von zwei rr-P3HT Dioden. In beiden Fällen wurde ITO als Anode verwendet, als Kathode in einem Fall Al, im anderen Ca/Al.

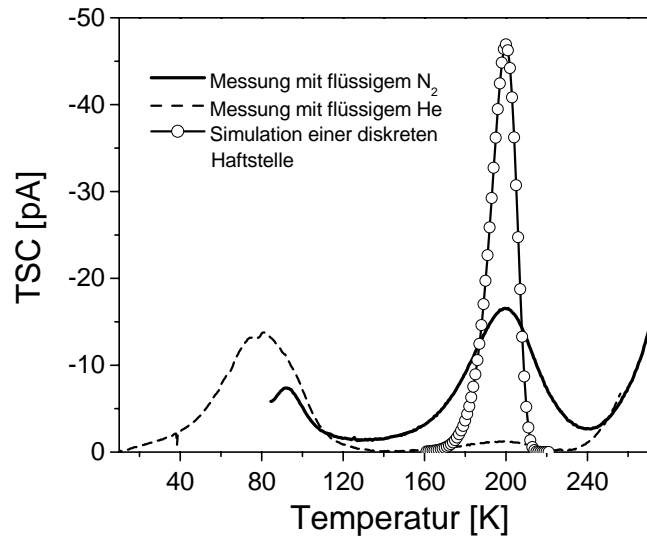
gestellt. In beiden Dioden wurde ITO als Anodenmaterial verwendet. Als Kathodenmaterial wurde im ersten Fall Ca (20 nm) und darüber Al (100 nm), im zweiten Fall lediglich Al (100 nm) genutzt. Der Einfluss der Kathodenmaterialien äußert sich hauptsächlich in der Leuchtdichte. Die Diode mit der Al/Ca Kathode zeigt bei 8 V Leuchtdichten von etwa  $40 \text{ cd/m}^2$ , wohingegen die zweite Diode maximal  $0,02 \text{ cd/m}^2$  aufweist. Durch Verwendung von Kalzium lässt sich, wie erwartet, die Anzahl der Elektronen im Bauteil stark erhöhen. Da sich die Stromdichte nur wenig verändert, lässt sich schließen, dass es sich bei der OLED mit Al Kathode um einen stark von Löchern dominierten Strom handelt. Dieses Verhalten lässt sich leicht durch die berichteten HOMO und LUMO Werte für rr-P3HT verstehen. Bei einer energetischen Lage des HOMOs zwischen  $4,4 \text{ eV}$  und  $4,8 \text{ eV}$  und des LUMOs zwischen  $2,1 \text{ eV}$  und  $2,4 \text{ eV}$  [Bar98a, Bar98b, Mik02] sollte eine sehr effiziente, wahrscheinlich ohmsche Lochinjektion durch das ITO und nur eine sehr eingeschränkte Elektroneninjektion durch das Al möglich sein. Wie auch in der Literatur für Au/ rr-P3HT/ Al [Bar98b] soll dieses Bauteil im Folgenden als unipolar angesehen werden.

Eine exakte Analyse einer ITO/ rr-P3HT(125 nm)/ Al Diode ist in Abbildung 8.2 dargestellt. Zur besseren Beurteilung des Bauteilverhaltens bei niedrigen Stromdichten wurde die Spannung logarithmisch variiert, d.h. pro Dekade wurden 25 Spannungsschritte gewählt und der Strom entsprechend gemessen. Die erhaltene doppelt-logarithmisch aufgetragene Kennlinie zeigt das Verhalten eines idealen Isolators mit vorhandenen Ladungsträgerfallen. Die Kennlinie lässt sich in drei Bereiche einteilen, einen ohmschen Bereich (1), einen Übergangsbereich (2) und einen raumladungs-begrenzten Bereich (3). Für die Bereiche (1) und (3) sind zusätzlich Geraden mit den Steigungen 1 und 2 einge-



**Abbildung 8.2:** Strom- Spannungskennlinie einer ITO/ rr-P3HT/ Al Diode in einer doppelt-logarithmischen Auftragung. Der ohmsche Bereich ist mit (1), der Übergangsbereich mit (2) und der raumladungsbegrenzte Bereich mit (3) markiert.

zeichnet. Eine solch gute Übereinstimmung der Kennlinie mit der SCLC-Theorie, konnte für dieses Material noch nicht in der Literatur gezeigt werden. Die Messung zeigt, dass die getroffenen Annahmen eines unipolaren Stroms und einer ohmschen Injektion berechtigt erscheinen, da das Kennlinienverhalten der unipolaren SCLC-Theorie entspricht. Aus den Fitparametern lassen sich, wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, transportbestimmende Materialparameter ermitteln. Eine Ladungsträgerbeweglichkeit von  $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und eine Konzentration frei beweglicher Ladungsträger von  $2,4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  lassen sich berechnen. Anzumerken ist, dass ein internes Feld (*engl. built-in*) unberücksichtigt bleibt. Ein internes Feld konnte durch Photostrommessungen nicht reproduzierbar nachgewiesen werden, da die Ergebnisse von 0 V bis 0,3 V variierten. Dies kann hauptsächlich experimentellen Problematiken zugeschrieben werden, da das rr-P3HT einen hohen Absorptionskoeffizienten zeigt, was zu einer sehr inhomogenen Ladungsträgeranregung in der Polymerschicht führt und folglich eine starke Überlagerung mit Diffusionsströmen zur Folge hat. Aufgrund des linearen Verhaltens bei kleinen Spannungen, das gegen ein internes Feld spricht, bleibt auch im Folgenden ein built-in Potential unberücksichtigt. Der sehr steile Anstieg der Kennlinie im Bereich (2) sollte die Existenz einer tiefen Haftstelle bzw. Haftstellenverteilung im Material widerspiegeln. Um die Haftstellenstruktur dieses Materials zu untersuchen wurde die Methode der thermisch stimulierten Ströme angewendet.

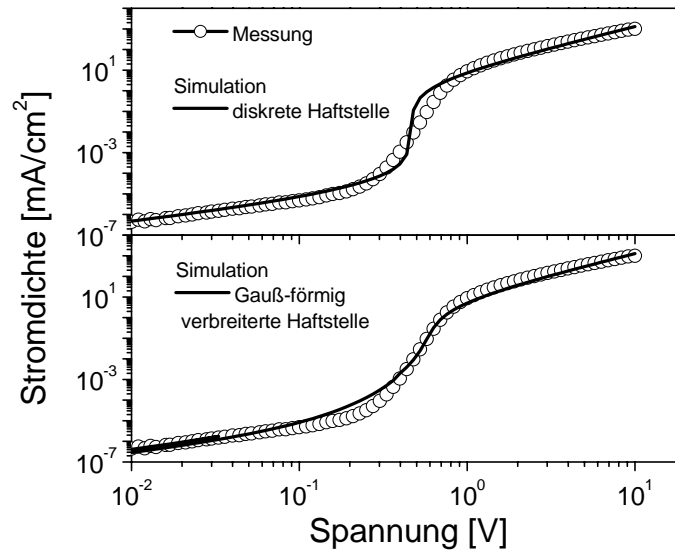


**Abbildung 8.3:** Ergebnisse von zwei TSC-Messungen und einer TSC-Simulation. Abgebildet sind Messungen an ITO/ rr-P3HT/ Al Dioden, die bei der Temperatur von flüssigem N<sub>2</sub> bzw. flüssigem He optisch bestrahlt wurden. Die Simulation einer diskreten Haftstelle erfolgte gemäß der Kinetik erster Ordnung.

### 8.1.2 TSC Messungen

Das TSC-Spektrum der oben untersuchten Probe ist in Abbildung 8.3 dargestellt. Die Probe wurde dazu optisch geladen und nach einer Wartezeit von 5 s mit einer Spannung von -2 mV bei einer Starttemperatur von 80 K mit einer linearen Heizrate von 10 K/min ausgelesen. Die ungewöhnlich kleine Auslesespannung wurde gewählt, da es sonst zu Überlagerungen von Injektionsströmen und thermisch stimulierten Strömen bei sehr niedrigen Temperaturen kam. Die sehr guten Injektionseigenschaften äußern sich selbst bei den verwendeten kleinen Spannungen durch den stark zunehmenden thermisch stimulierten Injektionsstrom ab einer Temperatur von 250 K. Das aufgenommene Spektrum zeigt ferner im Bereich von 90 K und 200 K zwei Banden. Da die erste Bande um 90 K im Bereich der Starttemperatur liegt und eine gewisse Zeitspanne vor dem Auslesenvorgang vergeht (Lade- und Wartezeit), kommt es schon während dieser Zeit zu einem Entleeren von gefüllten Haftstellen. Dies wird durch das eingefügte Spektrum (gestrichelte Linie) verdeutlicht. Es handelt sich hierbei um eine andere Probe mit dem gleichen Aufbau, wobei eine Starttemperatur von 10 K gewählt wurde. Ein Maximum bei einer deutlich niedrigeren Temperatur als 90 K ist zu erkennen, welches der abgeschnittenen Bande der ersten Messung entspricht. Die verschiedenen Intensitäten lassen unterschiedliche Besetzungsgrade der Haftstellen bei unterschiedlichen Starttemperaturen vermuten.

Das TSC-Spektrum veranschaulicht deutlich, dass im rr-P3HT eine nicht-monotone Zustandsdichte vorliegt. Unklar bleibt, ob es sich bei der Tieftemperaturbande um Ausläufer des HOMOs bzw. LUMOs handelt oder eine flache separate Haftstelle bzw. Haftstel-



**Abbildung 8.4:** Simulationen und Messung der Strom-Spannungscharakteristik einer ITO/ rr-P3HT/ Al Diode. Die obere Grafik zeigt die Simulation bei Annahme einer diskreten Haftstelle, die untere bei Annahme einer Gauß-förmig verbreiterten Haftstelle.

lenverteilung vorliegt. Den Haupteinfluss auf den Ladungstransport bewirkt jedoch die Hochtemperaturhaftstelle, deren energetische Tiefe mit Hilfe eines Modells von Cowell und Woods abgeschätzt wurde [Cow67]. Das Vorhandensein einer diskreten Lochfalle und eine Kinetik 1. Ordnung wurde dabei vorausgesetzt. Aus der Temperatur des TSC-Maximums der Haftstelle und unter der Annahme einer Sprungfrequenz  $\nu$  im Bereich von  $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  bis  $1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  kann eine energetische Tiefe im Bereich von 0,52 eV bis 0,58 eV abgeschätzt werden. Legt man als weiteren Parameter die Menge der aus der Haftstelle befreiten Ladung, also das zeitliche Integral des TSC-Signals, zugrunde, lässt sich die TSC-Bande wie in Kapitel 7.1.3 vorgestellt simulieren. Abbildung 8.3 zeigt eine solche Simulation bei Annahme einer Sprungfrequenz von  $\nu = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , entsprechend einer Fallentiefe von 0,54 eV und einer Haftstellendichte von  $2,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Die Form des gemessenen TSC-Signals lässt sich hierbei nur ungenügend beschreiben, was darauf hindeutet, dass es sich bei der um 200 K zentrierten Bande nicht um eine diskrete Haftstelle, sondern um eine Haftstellenverteilung handelt.

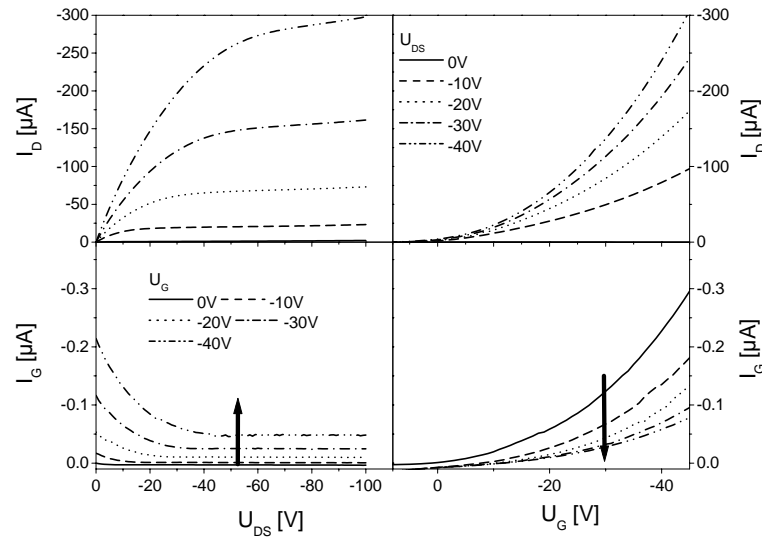
### 8.1.3 Simulation

Aus den gewonnenen Parametern, d.h. aus der SCLC-Beweglichkeit, der Menge der freien Ladungsträger und der abgeschätzten Haftstellentiefe, wird mit dem in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Modell die in Abbildung 8.2 gezeigte I-U Kennlinie simuliert. Es zeigt sich, dass trotz der einfachen Annahmen und ohne Berücksichtigung der Natur des Hoppingtransports, die Strom-Spannungscharakteristik über einen Bereich von 9 Dekaden gut beschrieben werden kann. In Abbildung 8.4 sind zwei Simulationsergebnisse dargestellt. Die Annahme einer diskreten Haftstelle beschreibt den ohmschen und raumla-

**Tabelle 8.1:** Experimentell bestimmte Parameter, sowie die Parameter die für die Simulationen genutzt wurden.

	Experimentell ermittelte Parameter	Simulation diskrete Haftstelle	Simulation Gauß-förmige Haftstelle
Zustandsdichte, $N_0$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	-	$1 \times 10^{21}$	$1 \times 10^{21}$
Fallentiefe, $E_T$ [eV]	0,52-0,58	0,6	0,6
Beweglichkeit, $\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	$1 \times 10^4$	$1 \times 10^4$	$1 \times 10^4$
Frei bewegliche Ladungsträger, $n_0$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$2,4 \times 10^{10}$	$2,2 \times 10^{10}$	$2,0 \times 10^{10}$
Intrinsische Ladungsträger, $n_{intr}$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]		$3,6 \times 10^{15}$	$4,2 \times 10^{15}$
Haftstellendichte, $N_T$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$1,7 \times 10^{16}$	$8,5 \times 10^{15}$	$1,2 \times 10^{16}$

dungsbegrenzten Bereich gut, den Übergangsbereich jedoch nur ungenügend. Wird eine Gauß-förmige Verbreiterung der Haftstelle mit einer Halbwertsbreite von  $\sigma = 0,13$  eV zugelassen, zeigt sich eine gute Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Ergebnisse sogar im Übergangsbereich. Die Parameter der Simulation und die experimentell ermittelten Parameter sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Bei den Parametern wurde von einer Haftstellendichte im Bereich von  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ausgegangen, was voraussetzt, dass während der TSC-Messung alle Haftstellen gefüllt und ausgelesen wurden. Messungen von von Malm [vMa03] zeigen jedoch, dass in Schichten aus dotierten halbleitenden kleinen Molekülen intrinsische Haftstellendichten bis zu  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  vermutet werden können. Zur besseren Beschreibung der Kennlinie müssten weitere Untersuchungen zur Charakterisierung der Haftstellen, deren reale Verteilung und der Einfluss von flachen Haftstellen überprüft werden. Die angenommene intrinsischen Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich von  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  erscheint sehr niedrig, darf jedoch nicht ein nahezu reines Polymermaterial suggerieren, da nicht jede Verunreinigung einen freien Ladungsträger zur Verfügung stellt. Es muss eher davon ausgegangen werden, dass der überwiegende Anteil der intrinsischen Ladungsträger im Gleichgewicht schon gefangen in Haftstellen vorliegt. Modellannahmen wie eine räumliche Verteilung der Ladungsträger im Bauteil, die die Grundlage des SCLC-Transports bildet und daraus resultierend ein räumlich variierendes Fermi-Niveau müssen in die weiterführenden Beschreibungen einbezogen werden. Dessen ungeachtet ist aus der Literatur nicht bekannt, dass eine I-U Kennlinie einer polymeren OLED unter Annahme eines Modells wie aus Kapitel 4.1.2 eine so gute Beschreibung erlaubt. Hervorzuheben ist, dass alle verwendeten Parameter hierbei experimentell bestimmt oder auf Grundlage eines Experiments abgeschätzt wurden.



**Abbildung 8.5:** Ausgangs- und Transferkennlinienfeld eines rr-P3HT Transistors (oben). Zusätzlich sind die Ströme durch den Isolator für die jeweiligen Kennlinienfelder abgebildet (unten).

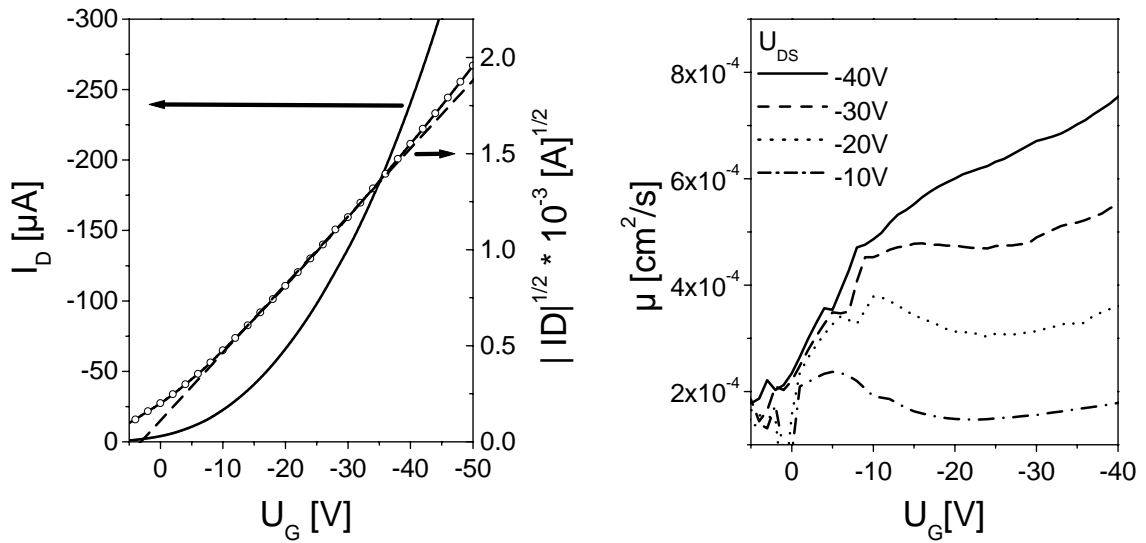
#### 8.1.4 Ladungsträgertransport in OFETs

Der Ladungstransport in OFETs unterscheidet sich grundsätzlich vom elektrischen Transport in einer Diode, da durch Anlegen einer Gate-Spannung Ladungsträger an der Grenzfläche Halbleiter/ Isolator des Transistors akkumuliert werden. Der Ladungstransport findet somit hauptsächlich an dieser Grenzfläche statt und nicht im Volumen der Polymerschicht wie im Fall einer OLED. Die Überlagerung der elektrischen Felder und ebenso die Isolator/ Halbleitergrenzfläche sollten den Ladungstransport in einem OFET stark beeinflussen. Im Folgenden sollen das zuvor beschriebene rr-P3HT in einem Transistoraufbau untersucht und zugängliche Transportparameter evaluiert werden.

In Abbildung 8.5 sind typische Ausgangs- und Transferkennlinien für konstante Source-Drain ( $U_{DS}$ ) bzw. Source-Gate ( $U_G$ ) Spannungen von 0 V, -10 V, -20 V, -30 V, -40 V eines rr-P3HT Transistors abgebildet. Zusätzlich zu den Source/ Drain Strömen ( $I_D$ ) sind die Gate-Ströme ( $I_G$ ), die durch den Isolator fließen, in Abbildung 8.5 dargestellt. Die Gate-Ströme wurden dabei simultan mit den Ausgangs- bzw. Transferkennlinien aufgenommen, um deren Einfluss auf die Kennlinie und damit die Qualität des  $\text{SiO}_2$  Isolators beurteilen zu können.

Das Ausgangskennlinienfeld verhält sich entsprechend der Transistorthorie und zeigt für kleine  $U_{DS}$  einen zunächst linearen Anstieg und einen anschließenden Sättigungsbereich. Ein On-Off Verhältnis von mehr als 200 kann bestimmt werden. Der Gate-Strom ist mehr als drei Größenordnungen kleiner als  $I_D$  und hat nur wenig Einfluss auf das Kennlinienfeld, was die Dichtigkeit des Isolators belegt. Bei kleinen  $U_{DS}$  hat dieser einen Maximalwert, da bei diesen Spannungen das elektrische Feld zwischen Source/ Drain und Gate am größten ist und nicht durch eine Potentialdifferenz zwischen Source und





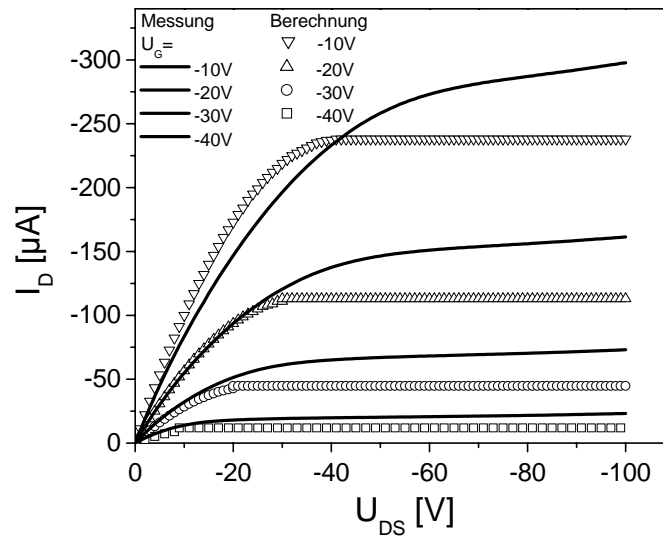
**Abbildung 8.6:** Transferkennlinie eines rr-P3HT Transistors bei  $U_{DS} = -40$  V, sowie die entsprechende wurzelförmige Auftragung des Source-Drain Stroms ( $I_D$ ) gegen die Gate-Spannung (links). Abhängigkeit der Feldeffektbeweglichkeit von  $U_{DS}$  und  $U_G$  (rechts).

Drain beeinflusst wird.

Das Transferkennlinienfeld zeigt ein den theoretischen Vorhersagen entsprechendes Verhalten. Bei kleinen  $U_G$  ist  $I_D$  nahezu unabhängig von  $U_{DS}$  und verläuft parabolisch.  $I_G$  zeigt hier ebenfalls um drei Größenordnungen kleinere Werte und wirkt sich damit auch nicht auf das Transferkennlinienfeld aus. Aus diesem Kennlinienfeld lassen sich die mittlere Feldeffektbeweglichkeit  $\mu$  und die Schwellspannung  $U_{th}$  durch eine lineare Anpassung bei einer wurzelförmigen Auftragung von  $I_D$  bestimmen (vgl. Abb. 8.6). Es lässt sich bei  $U_G = -40$  V eine mittlere Beweglichkeit von  $6,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und eine Schwellspannung von 3,1 V ermitteln. Eine detailliertere Untersuchung der Beweglichkeit durch eine differentielle Betrachtung der Transferkennlinie liefert die Abhängigkeit der Feldeffektbeweglichkeit von der Gate- und der Source-Drain-Spannung (vgl. Abb. 8.6). Es ist deutlich eine Abhängigkeit der Beweglichkeit von  $U_{DS}$  und von  $U_G$  zu erkennen.<sup>1</sup> Die mittlere Beweglichkeit steigt etwa um den Faktor drei bei Erhöhung der Source-Drain-Spannung von  $U_{DS} = -10$  V auf  $U_{DS} = -40$  V. Eine besonders starke Abhängigkeit der Beweglichkeit ist für kleine Gate-Spannungen zu beobachten.

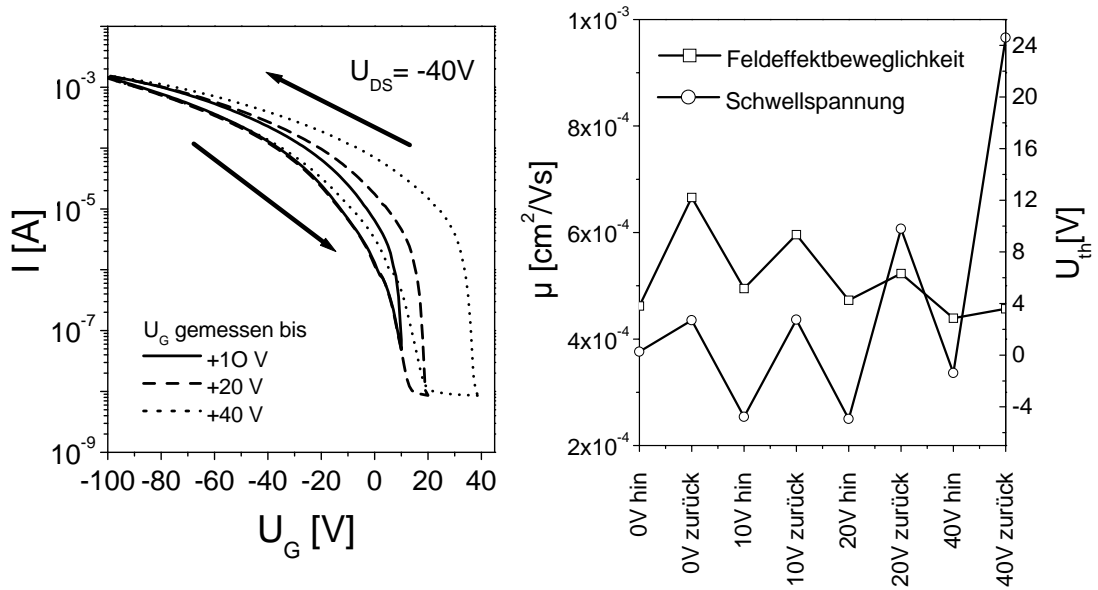
Bei der Abhängigkeit der Beweglichkeit von  $U_{DS}$  kann es sich um die Auswirkungen des Pool-Frenkel Effekt handeln. Wie experimentell von Bürgi et. al. [Bür02] gezeigt, kommt es in der Nähe des Drain Kontaktes zu sehr hohen Feldstärken, die für ein Verhalten gemäß des Pool-Frenkel Effekts nahe dieses Kontaktes sprechen. Der Grund für die Abhängigkeit der Feldeffektbeweglichkeit von  $U_G$  könnte in der Besetzungswahr-

<sup>1</sup>Es ist darauf hinzuweisen, dass die theoretische Beschreibung nur für Spannungen  $U_G < U_{DS} - U_{th}$  Gültigkeit besitzt, hier jedoch in allen Fällen bis  $U_G = -40$  V aufgetragen wurde.



**Abbildung 8.7:** Gemessenes Ausgangskennlinienfeld eines rr-P3HT OFETs, sowie das aus den gemittelten Kenngrößen des dazugehörigen Transferkennlinienfelds berechnete Ausgangskennlinienfeld.

scheinlichkeit und der Natur des Hopping-Transports zu suchen sein. Bei Erhöhung der Spannung verändert sich die Lage der Quasi-Fermi-Energie, was zu einer veränderten Zustandsbesetzung von Haftstellenzuständen sowie der HOMO-DOS führt. Aufgefüllte Haftstellenzustände und ein angehobenes Fermi-Niveau führen dazu, dass der Transport auf einem Energie-Niveau mit höherer Zustandsdichte stattfindet und damit die Beweglichkeit der Ladungsträger größer wird. Dieser Effekte konnten für dotierte organische Halbleitersysteme theoretisch beschrieben werden [Sch02, Sch03]. Neben einem Anstieg der mittleren Beweglichkeiten von  $2,3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ( $U_{DS} = -10 \text{ V}$ ) auf  $6,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ( $U_{DS} = -40 \text{ V}$ ) wird ein Abfall der Schwellspannung von  $5,9 \text{ V}$  auf  $3,1 \text{ V}$  beobachtet. Werden die aus dem Transferkennlinienfeld gemittelt berechneten Beweglichkeitswerte und Schwellspannungen genutzt, um damit das Ausgangskennlinienfeld mit den in Kapitel 4.2.3 vorgestellten Näherungen zu berechnen, lassen sich - wie in Abbildung 8.7 dargestellt - große Abweichungen zwischen Theorie und Messung erkennen. Nur für kleine  $U_{DS}$  wird das Kennlinienfeld gut beschrieben. Die Abschnürpunkte in den gemessenen Kennlinien sind generell in Richtung höherer Spannungen verschoben, d.h. es wird keine optimale Sättigung erreicht und die gemessenen Sättigungsströme sind höher als die berechneten. Der verschobenen Abschnürpunkt und die nicht-optimale Sättigung sind teilweise in der Natur des Halbleiters begründet. Die Theorie zur Berechnung des Abschnürpunktes setzt einen abrupten Einbruch der mobilen Ladungsträger voraus. Dies ist begründet in einer Bandkante wie im Fall der anorganischen Halbleiter und in einem linearen Abfall des Potentials zwischen Source und Drain. Beide Voraussetzungen sind in diesem Bauelement nicht erfüllt. Zum einen existiert kein Energieband, so dass Ladungsträger aus tieferen Zuständen noch mit einer stark verringerten Beweglichkeit zur



**Abbildung 8.8:** Hystereseeffekte bei einer Source-Drain Spannung von -40 V (links). Variation der Feldeffektbeweglichkeiten und der Schwellspannungen berechnet aus den Kennlinien der Hysteresemessung (rechts).

Leitfähigkeit im Bauelement beitragen können, zum anderen konnte gezeigt werden, dass man keinesfalls von einem linearen Potentialabfall im Kanal ausgehen kann [Bür02]. Weitere drastische Unterschiede liegen in der verwendeten gemittelten Beweglichkeit, die als Grundlage für die Berechnungen genutzt wurde. Sehr kritisch muss ferner die Bestimmung der Schwellspannung angesehen werden, da bei den Transistorkennlinien erhebliche Hystereseeffekte beobachtet wurden. Mit den klassischen Transistorthorien lassen sich demzufolge die Kennlinienfelder der hier vorgestellten OFETs nur grob beschreiben. Ein Effekt, der im Zusammenhang mit den verwendeten Transistorsubstraten bzw. Isolatoroberflächen auftritt, wird im Folgenden beschrieben.

### 8.1.5 Hystereseeffekte

Zur Verdeutlichung der oben angesprochenen Hystereseeffekte und deren Einfluss auf die Auswertung der Kennlinien sind in Abbildung 8.8 Transferkennlinien bei einer konstanten Source-Drain-Spannung von  $U_{DS} = -40$  V dargestellt. Dabei wurde ausgehend von einer Gate-Spannung von  $U_G = -100$  V die Spannung in 1 V Schritten zu unterschiedlichen Gate-Spannungen erhöht („Hinrichtung“) und wieder bis  $U_G = -100$  V verringert („Rückrichtung“). Bei Durchführung der Messungen bis  $U_G = +10$  V,  $+20$  V und  $+40$  V sind unterschiedlich stark ausgeprägte Hystereseeffekte zu erkennen. Je höher die positive Spannung, desto ausgeprägter zeigt sich der Hystereseeffekt. Ähnliche Resultate sind für anorganische Transistoren in der Literatur beschrieben [Sze81, Neu75]. Dort wird auf Grund hoher Feldstärken an der Halbleiter/ Isolator Grenzfläche von einer Injektion von Ladungsträgern aus dem Halbleiter in den Isolator ausgegangen, die zu dessen Aufladung

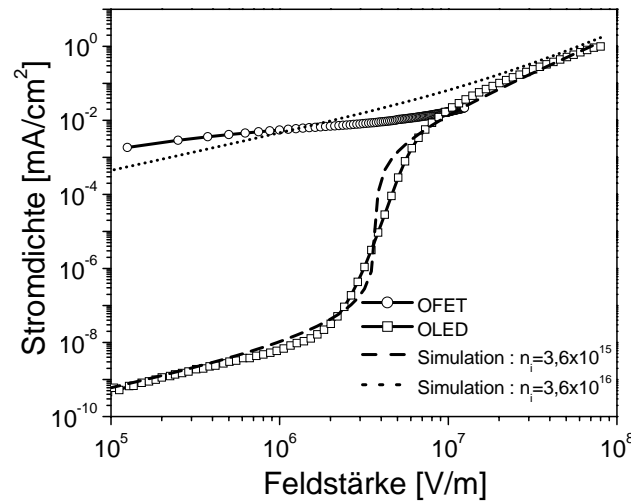
führen. Da die untersuchten organischen Bauelemente bei wesentlich höheren Feldern als die in der Literatur beschrieben anorganischen Bauelemente betrieben werden, muss ebenfalls von einem starken Einfluss einer solchen Isolatoraufladung ausgegangen werden. Da die Hystereseeffekte mit höher positiven Spannungen zunehmen, was mit der Akkumulation von Elektronen an der Halbleiter/ Isolator Grenzfläche verbunden ist, scheinen Elektronenfallen im Isolator eine entscheidende Bedeutung zu besitzen. Für die Auswertung der Kennlinien bedeutet dieses nur eine moderate Variation in den resultierenden Beweglichkeitswerten, aber eine starke Verschiebung der Schwellspannungen. Die Beweglichkeitswerte variieren zwischen  $6,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $4,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , die Schwellspannungen hingegen sogar zwischen -5 V und +25 V (vgl. Abb. 8.8). Dieses sehr unbestimmte Verhalten der Schwellspannung muss als eines der wesentlichen Probleme der theoretischen Beschreibung des Transistorverhaltens angesehen werden. Weiterhin kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch Elektronenhaftstellen in der Halbleiterschicht oder an der Isolator/ Halbleitergrenzfläche einen Einfluss auf das Hystereseverhalten haben.

Auch in den Ausgangskennlinienfeldern sind Hystereseeffekte zu beobachten, so dass eine Aufladung des Isolators durch positive Ladungsträger nicht ausgeschlossen werden kann. Diese Aufladungen werden erst in Zeitspannen von Sekunden abgebaut und beeinflussen damit schon während des Messens des Kennlinienfeldes dessen Verhalten. Deswegen werden in den folgenden Kapiteln nur gleichartig gemessene Kennlinien verglichen und auf eine genauere Auswertung der Schwellspannungen verzichtet.

### 8.1.6 Vergleich der Bauelemente

Sowohl die Dioden als auch die Transistoren zeigen vergleichbare Beweglichkeitswerte im Bereich von  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Die Beweglichkeitswerte der Transistorbauelemente unterscheiden sich bei kleinen Gate bzw. Source- Drain Spannungen nur geringfügig von denen der Diode. Bei höheren Spannungen führen die oben erwähnten Effekte, wie Poole-Frenkel-Effekt, unterschiedliche Besetzungsgrade im Halbleiter während des Bauteilbetriebes und eine Überlagerung von  $U_G$  und  $U_{DS}$  zu etwas höheren Beweglichkeitswerten im Fall des OFETs. Weitere Gründe für die geringfügig höhere Feldeffektbeweglichkeit können mit einer veränderte Fallenstruktur an der Isolator/ Halbleiter Grenzfläche im Vergleich zum Volumenmaterial oder mit den gezeigten Isolator-Aufladungseffekten verbunden sein. In den beschriebenen Bauelementen sind im Bezug auf die Beweglichkeit keine drastischen Unterschiede zwischen dem Volumentransport in OLEDs und dem grenzflächennahen Transport in OFETs zu beobachten. Die in der Literatur berichteten hohen Feldeffektbeweglichkeiten konnten auf diese Weise nicht bestätigt werden. Man kann also folgern, dass die Materialeigenschaften, die für die Beweglichkeit verantwortlich sind, in der OLED und im OFET nicht gravierend voneinander abweichen.

Erhebliche Unterschiede zwischen den zwei Bauelementen zeigen sich jedoch bei Vergleich des OLED Stroms mit der Ausgangskennlinie eines OFETs bei  $U_G = 0 \text{ V}$ . Ohne Berücksichtigung des Aufladens der Gate-Elektrode, sollte diese Ausgangskennlinie in erster Näherung das Verhalten der OLED widerspiegeln. Eine Auftragung der Stromdichten der OLED und des OFET gegen das elektrische Feld zeigt einen bis zu  $10^6$  mal größeren Strom im Transistor (vgl. Abb. 8.9). Dies kann verschiedene Ursachen ha-



**Abbildung 8.9:** Vergleich einer Diodenkennlinie mit einer Ausgangskennlinie ( $U_G = 0$  V) bei einer Auftragung gegen das elektrische Feld. Zusätzlich sind zwei Simulationsergebnisse für unterschiedliche intrinsische Ladungsträgerkonzentrationen abgebildet.

ben: (1.) Eine erhöhte Anzahl an intrinsischen Ladungsträgern im Falle des Transistors, (2.) eine veränderte Fallenstruktur an der Isolator/ Halbleiter Grenzfläche oder (3.) eine Bandkrümmung an Halbleiter/ Isolatorgrenzfläche mit entsprechender Ladungsträgerakkumulation bei  $U_G = 0$  V. Der Einfluss einer intrinsischen Ladungsträgerdichte wird am Beispiel der Simulationsergebnisse deutlich. In Abbildung 8.9 sind dazu neben der OFET- und OLED-Kennlinie die zuvor beschriebenen Simulationsergebnisse bei Annahme einer diskreten Haftstelle (vgl. Abb. 8.4) für zwei verschiedene intrinsische Ladungsträgerkonzentrationen gezeigt. Im ersten Fall wurde die zuvor angenommene Konzentration an Ladungsträgern verwendet. Im zweiten Fall wurde die Konzentration um eine Größenordnung erhöht. Ein erstaunlicher Einfluss der erhöhten Ladungsträgerkonzentration ist zu erkennen und kann als ein möglicher Grund für die hohen Ströme im Falle des OFETs angesehen werden. Ein analoges Verhalten ergibt sich bei Reduzierung der Haftstellendichte um eine Größenordnung. Diese wurde jedoch schon als relativ niedrig angenommen und eine Reduzierung wird deshalb als weniger wahrscheinlich eingestuft. Eine erhöhte intrinsische Ladungsträgerkonzentration scheint jedoch durchaus denkbar, da durch den Vorbehandlungsprozess des Gate-Isolators Verunreinigungen, respektive Dotierungen an der Isolator/ Halbleiter Grenzfläche vorhanden sind, die die Transporteigenschaften des Transistors erheblich beeinflussen sollten.

Ebenfalls kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine Gate Spannung von  $U_G = 0$  V zu einer Injektion von Elektronen aus der Drain-Elektrode führt. Da sich ein elektrisches Feld über dem im Vergleich zur Kanalbreite von  $8 \mu\text{m}$  sehr viel dünneren Isolator ausbildet, sind die Feldstärken zwischen Drain und Gate 40 mal höher als die zwischen Source und Drain. Daher kann eine Injektion von Elektronen besonders über die Chrom-Schicht zwischen den Goldelektroden und dem Isolator nicht ausgeschlossen werden.

## 8.2 Optimierung des Ladungsträgertransportes in OFETs

Die molekulare Ordnung in einer organischen Halbleiterschicht hat oft entscheidenden Einfluss auf das elektrische Verhalten des Bauelementes. Dabei lässt sich zwischen Kristallinität einer Schicht und Vorzugsorientierung (Textur), also der Ordnung der Moleküle relativ zu einander oder relativ zu einer Substratoberfläche, unterscheiden. Es soll hierbei deutlich herausgestellt werden, dass eine Vorzugsorientierung nicht unbedingt mit einer erhöhten Kristallinität verknüpft sein muss. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie sich eine aufgeprägte Ordnung einstellen und kontrollieren lässt und wie dadurch das elektrische Verhalten verändert wird.

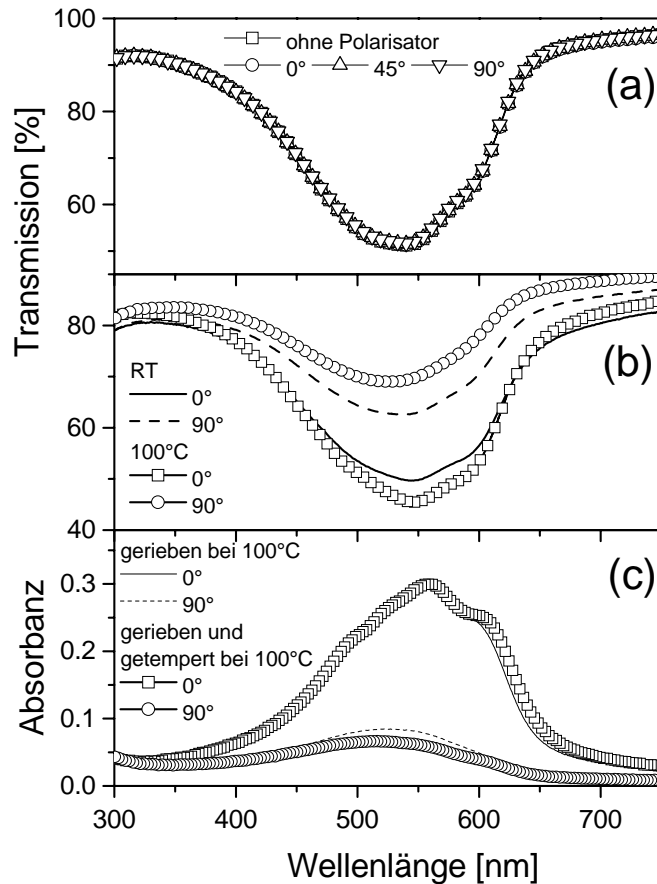
Zur Untersuchung des Einflusses auf den elektrischen Transport bietet sich das Transistorbauelement an, da in ihm die aktive Halbleiterschicht frei zugänglich ist und der elektrische Transport parallel zu dieser Oberfläche, also lateral in der Schicht, stattfindet. In der Literatur existiert eine Fülle von verschiedenen Methoden, die es erlauben, einer Polymerschicht eine Vorzugsorientierung aufzuprägen [Gre99]. Dazu zählen das Einfügen von Orientierungsschichten, das Strecken von elektrisch aktiven Filmen oder das mechanische Reiben der Transportschichten. Einige dieser Methoden sind für OFETs mit Erfolg angewendet worden. Für flüssigkristalline Polymere, wie z.B. Polyfluoren, konnten in einem Transistoraufbau mit Hilfe von Polyimid als Orientierungsschicht Beweglichkeitsverbesserungen bis um Faktor acht erreicht werden [Sir00a]. Bei funktionellen Molekülen wie Pentacen wurden durch Verwendung von Orientierungsschichten nur moderate Verbesserungen bis um Faktor 2,5 [Swi01, Che01] beschrieben. Durch Streckung von Polyethylen-unterstützten Polythiophenfilmen konnten Anisotropien in den Feldeffektbeweglichkeiten bis zu einem Faktor vier demonstriert werden [Dyr93]. Orientierungsversuche an Polythiophenderivaten sind dagegen nur im Hinblick auf polarisierte Lumineszenz in OLEDs berichtet worden [Bol00, Bol01, Ham97, Luz96]. Über die Orientierungsfähigkeit von rr-P3HT und speziell deren Einfluss auf den Ladungstransport existierten jedoch derzeit keine veröffentlichten Erkenntnisse.

### 8.2.1 Einfluss von mechanischem Reiben auf dünne rr-P3HT Schichten

Da Orientierungsversuche des rr-P3HT durch Verwendung von Orientierungsschichten wie Polyimid fehlschlagen, wurden mechanische Reibversuche mit Hilfe eines Samttuches als eine mögliche Orientierungsmethode untersucht. Zunächst soll mit Hilfe der polarisationsabhängigen Transmissionsspektroskopie die Orientierungsfähigkeit aufgezeigt und optimiert werden. Anschließend soll der Einfluss auf das elektrische Verhalten in einem Transistor diskutiert werden.

#### Optische Messungen von geordnetem rr-P3HT auf Glas

Die zu erwartende Isotropie einer aufgeschleuderten rr-P3HT Schicht (40 nm) auf einem Quarzglassubstrat kann durch Transmissionsspektren mit unpolarisiertem Licht und mit unterschiedlich polarisiertem Licht ( $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$ ) demonstriert werden (vgl. Abb. 8.10a).



**Abbildung 8.10:** Polarisationsabhängige Transmissions- und Absorbanzspektren von verschiedenen behandelten rr-P3HT Schichten. (a) Aufgeschleuderte Schicht ohne weitere Behandlung, (b) bei Raumtemperatur (RT) und bei 100°C geriebene Schicht und (c) bei 100°C geriebene und zusätzlich getemperte Schicht. Ein Polarisatorwinkel von 0° entspricht der Reiberichtung.

Die vier Spektren zeigen keinen Unterschied im Transmissionsverhalten bei Verwendung unterschiedlicher Polarisationsrichtungen und spiegeln so das Verhalten einer vollständig isotropen Halbleiterschicht wider. Alle Spektren zeigen ein für Polythiophenderivate typisches Transmissionsminimum bei etwa 540 nm und eine Schulter bei etwa 600 nm [Bol00, Bol01, Kor01]. Um nun die Orientierungsfähigkeit einer solchen Schicht zu untersuchen, wurde diese mit einem Samttuch in einer Reibevorrichtung manuell zehnmal parallel in eine Richtung gerieben. In Abbildung 8.10b sind polarisationswinkelabhängige Transmissionsspektren einer so behandelten rr-P3HT Schicht als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Ein Polarisatorwinkel von 0° bedeutet dabei, dass der Feldvektor parallel zur Reiberichtung verläuft, ein Winkel von 90° verläuft dagegen senkrecht zu dieser Richtung. Die Transmission von Licht mit Polarisation parallel zur Reiberichtung zeigt dabei ein Minimum bei 540 nm von etwa 50%, wohingegen bei einem Polarisatorwinkel von 90° eine Transmission von 60% zu erkennen ist. Der Polymerschicht konnte somit eine Vorzugsorientierung durch den Reibeprozess aufgeprägt werden. Um diese Orien-

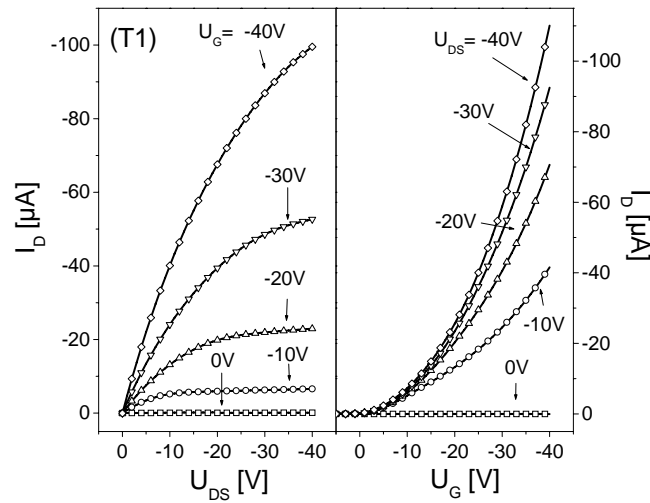
tierung zu verbessern, wurden Reibversuche an erwärmten Schichten durchgeführt, da Polymerketten bei erhöhter Temperatur als beweglicher angenommen wurden. Als Obergrenze der Temperatur wurde 100°C gewählt, da das Polymer bis zu einer Temperatur von 100°C in einem organischen Feldeffekttransistor keine Degradation zeigt [Bao96]. Dazu wurde das rr-P3HT beschichtete Glas bei 100°C für 30 Minuten getempert, von der Heizplatte genommen und der Reibeprozess unverzüglich danach gestartet. Wie ebenfalls in Abbildung 8.10b dargestellt ist, kann durch einen Reibeprozess bei erhöhter Temperatur die Anisotropie der Schicht noch erheblich gesteigert werden.

Da das Ziel dieser Orientierungsversuche die Beeinflussung des elektrischen Transports in einem Bottom-Gate OFET war, sollten möglichst die Polymerketten nahe des Gate-Isolators eine sehr gute Vorzugsorientierung zeigen, da bekannt ist, dass der Ladungstransport hauptsächlich in gateoxidnahen Schichten beobachtet wird. Dazu wurden gezielt sehr dünne Schichten rr-P3HT mit einer Dicke von 20 nm wie oben beschrieben bei einer Temperatur von 100°C gerieben und anschließend eine Stunde bei 100°C nachgetempert. In Abbildung 8.10c sind die aus den polarisationsabhängigen Transmissionspektren errechneten Absorbanzspektren gezeigt, die zur Bestimmung des Dichroismus dieser Schicht dienen. Um die Transmission des Substratglases wurde in diesem Fall korrigiert. Es ist zu erkennen, dass das Tempern nach dem Reibeprozess den Dichroismus der Polymerschicht weiter vergrößert hat und eine erwartete Relaxation der Polymerketten in ihre ursprüngliche, isotrope Lage nicht zu beobachten ist. Ein Dichroismus von 5,1 bei 557 nm konnte auf diese Weise realisiert werden. Diese Werte unterschreiten zwar die veröffentlichten für orientierte Polyfluoren- und PPV-Derivate [Sir00a, Jan99], sind jedoch höher als die für ra-P3HT veröffentlichten Werte von etwa 2 [Ham97]. Wie schon in Abbildung 8.10b zu erkennen ist, verändert sich die spektrale Form der Absorbanz bei polarisiertem Licht parallel zur Reiberichtung im Vergleich zu senkrecht zur Reiberichtung polarisiertem Licht. Die Effekte der veränderten spektralen Form und der wachsende Dichroismus nach einem zusätzlichen Temperprozess sind in der Literatur für ein Polythiophenderivat, das sich durch eine flüssigkristalline Phase auszeichnet, beschrieben worden [Bol00]. Eine Reorganisation der Polymerketten durch die thermische Behandlung, die mit einer Vergrößerung der orientierten Domänen verbunden ist, wird als Ursache für den verbesserten Dichroismus vorgeschlagen. Als Grund der veränderten spektralen Form wird angenommen, dass längere Polymerkettensegmente durch das Reiben orientiert werden, wohingegen kürzere eher in ihrer Lage verbleiben. Durch eine solche Selektivität ist eine Verschiebung des Maximums senkrecht zur Reiberichtung zu verstehen.

### **Elektrische Charakterisierung von OFETs mit dünnen, mechanisch orientierten rr-P3HT Schichten**

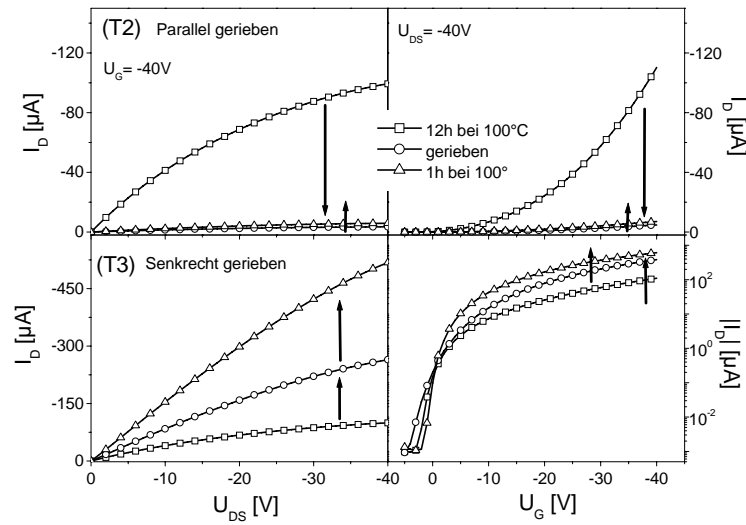
Die oben gewonnenen Erkenntnisse zur Orientierbarkeit von rr-P3HT Polymerschichten wurden nun zur Bestimmung der orientierungsabhängigen elektrischen Eigenschaften auf Transistoren übertragen. Da die besten Orientierungen des rr-P3HT nur unter Temperatureinflüssen und bei der Verwendung von 20 nm dünnen Schichten erzielt wurden, musste zunächst das elektrische Verhalten und die thermische Stabilität einer solchen Schicht in einem Transistoraufbau untersucht werden. Dazu wurde ein Transistorsub-





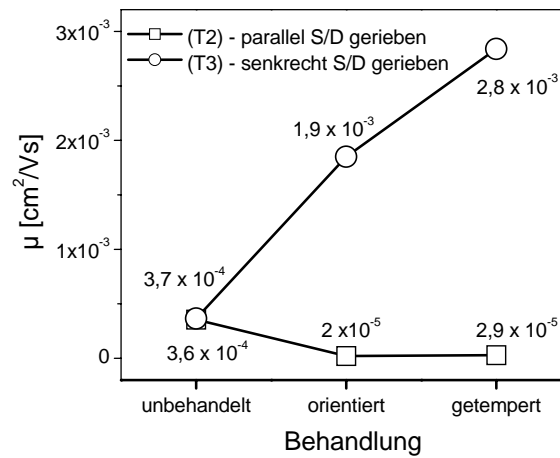
**Abbildung 8.11:** Ausgangskennlinien- und Transferkennlinienfeld eines rr-P3HT Transistors (T1) nach einem zwölfstündigen Temperprozess.

strat ( $d_{Iso}=290\text{ nm}$ ) mit einer 20 nm dünnen rr-P3HT Schicht beschichtet und für 12 Stunden bei einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  in inerter  $\text{N}_2$  Atmosphäre getempert. Die Kennlinienfelder dieses OFETs (T1) sind in Abbildung 8.11 dargestellt. Eine gemittelte Beweglichkeit von  $4,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei  $U_{DS} = -40\text{ V}$  konnte bestimmt werden, die mit den folgenden Transistorergebnissen inklusive Präparationsbedingungen in Tabelle 8.2 zusammengefasst ist. Wie in der Literatur beschrieben ist keine Degradation im Transistorverhalten zu beobachten [Bao96]. Um den Einfluss der orientierten Polymerketten auf das Transistorverhalten zu untersuchen, wurden zwei identische Transistoren hergestellt, d.h. es wurden sowohl der gleiche rr-P3HT Lösungsansatz, als auch die gleiche Aufschleudergeschwindigkeiten verwendet. Nach Aufbringen des Polymers wurden diese für 12 Stunden getempert, um nachfolgende Einwirkungen - lediglich bedingt durch Temperatureinflüsse - zu minimieren. Um gleiche Reibebedingungen sicherzustellen, wurden beide Transistoren in einem Prozessschritt gerieben. Einer dieser Transistoren wurde dabei parallel zu den Source/ Drain (S/D) Kontakten, d.h. senkrecht zur Stromrichtung, der andere senkrecht zu den S/D Kontakten, d.h. in Stromrichtung, gerieben. Abbildung 8.12 zeigt die Ausgangs- und Transferkennlinien eines Transistors (T2), der parallel zu den S/D Elektroden gerieben wurde. Abgebildet sind die Kennlinien des unbehandelten Transistors nach dem anfänglichen zwölfstündigen Temperungsschritt, die Kennlinien nach dem Reibeprozess, und schließlich die Charakteristik nach der zusätzlichen Temperaturbehandlung für eine Stunde bei  $100^\circ\text{C}$ . Die Ausgangskennlinien sind für  $U_G = -40\text{ V}$  und die Transferkennlinie entsprechend für  $U_{DS} = -40\text{ V}$  dargestellt. Sowohl die Ausgangs- als auch die Transferkennlinien zeigen qualitativ das gleiche Verhalten nach der Reibebehandlung und dem Temperprozess. Das Reiben führt zu einer Verringerung des Source/ Drain Stroms und dementsprechend zu einer Verringerung der mittleren Beweglichkeit



**Abbildung 8.12:** Ausgangs- und Transferkennlinien zweier parallel behandelter rr-P3HT-OFETs. Die oberen Abbildungen zeigen die Kennlinien eines OFETs (T2) mit einer parallel zu den Source/ Drain-Elektroden geriebenen rr-P3HT Schicht. Die unteren Abbildungen stellen den OFET (T3) mit einer senkrecht zu Source/ Drain geriebenen Schicht dar. Es sind jeweils die Kennlinien nach einem zwölfstündigen Temperprozess, nach dem Reibeprozess und nach einer weiteren Temperung für eine Stunde bei einer Temperatur von 100°C abgebildet.

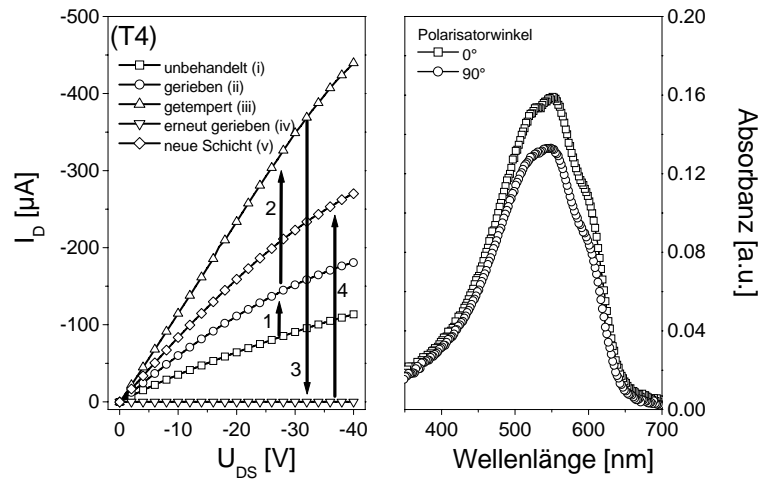
von  $3,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  auf  $2,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Der nachträgliche Tempersschritt bewirkt dann eine moderate Verbesserung der Beweglichkeit auf  $2,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Im Gegensatz dazu zeigt der Transistor (T3), der senkrecht zu den S/D Elektroden gerieben wurde, einen stark vergrößerten Strom nach dem Reiben und noch eine beachtlichere Erhöhung nach dem zusätzlichen Tempersschritt (vgl. Abb. 8.12). Die Feldeffektbeweglichkeit steigt durch den Reibeprozess um den Faktor vier und nach dem Temperprozess um einen weiteren Faktor von zwei. Eine verlängerte Temperaturbehandlung führte zu keiner weiteren Verbesserung. Die aus der Transferkennlinie berechneten mittleren Beweglichkeitswerte sind in Abbildung 8.13 zusammengefasst. Somit konnte eine maximale Verbesserung der Feldeffektbeweglichkeit um nahezu Faktor acht erreicht werden. Dies entspricht der maximalen Verbesserung, die auch für Polyfluorenderivate [Sir00a] beobachtet wurde. Die Erhöhung der Feldeffektbeweglichkeit lässt sich mit Hilfe der Orientierungsversuche leicht erklären. Nach dem Reibeprozess in Ladungstransportrichtung wird das Polymerrückgrat derart orientiert, dass ein Ladungsträger, der sich von der Source zur Drain Elektrode bewegt, eine größere freie Weglänge besitzt, bevor er z.B. an einem Kettenknick eine Barriere durch einen Hoppingprozess überwinden muss. Die durch das nachträgliche Tempern verursachte Verbesserung steht mit den optischen Messungen im Einklang, da auch eine Vergrößerung des Dichroismus beobachtet wurde. Der Temperaturprozess zeigt jedoch einen wesentlich größeren Einfluss auf die Feldeffektbeweglichkeit als auf den Dichroismus. Dabei muss berücksichtigt werden, dass bei der



**Abbildung 8.13:** Variation der Feldeffektbeweglichkeit für die OFETs (T2) und (T3)

polarisationsabhängigen Transmissionsspektroskopie vornehmlich Volumeneigenschaften gemessen werden, für den Ladungstransport in einem Feldeffekttransistor jedoch vorwiegend die Isolator/ Halbleiter Grenzfläche verantwortlich ist. Dadurch kann sich der Effekt des Nachtemperns unterschiedlich stark auswirken. Im Fall des Reibens parallel zu den Elektroden orientieren sich die Hexyl-Seitenketten in die Ladungstransportrichtung. Diese stellen als unkonjugierte Kettensegmente eine Barriere für den Ladungsträgertransport dar und setzen dadurch die Ladungsträgerbeweglichkeit herab. Ferner kann ein weiterer Effekt eine entscheidende Rolle spielen: Nach dem Reiben sind tiefe Riefen in der Polymerschicht mit dem Mikroskop zu erkennen, wobei nicht auszuschließen ist, dass einige dieser Riefen so tief sind, dass sie die Isolatorgrenzfläche erreichen und so den Stromtransport teilweise unterbrechen. Neben einer Verbesserung der Feldeffektbeweglichkeit vergrößert sich auch das Verhältnis des On/Off Stroms in (T3) von  $10^3$  im unbehandelten Fall auf mehr als  $10^4$  bei dem gerieben und getemperten Bauelement.

Um den Transport an der Halbleiter/ Isolator Grenzfläche gezielter zu beeinflussen, wurden Experimente an noch dünneren rr-P3HT Schichten durchgeführt. In Abbildung 8.14 sind die Ausgangskennlinien ( $U_G = -40$  V) eines Transistors (T4) mit einer etwa 6 nm dünnen rr-P3HT Schicht dargestellt. Das elektrische Verhalten entspricht qualitativ dem Transistor mit der 20 nm dicken rr-P3HT Schicht. Nach dem Reibeprozess steigt  $I_D$  und der zusätzliche Tempersschritt führt zu einer weiteren Erhöhung. Die Beweglichkeit steigt dabei etwa um Faktor sieben von  $3,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  auf  $2,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Die Verbesserung fällt damit etwas geringer aus als bei dem Transistor mit 20 nm dicker rr-P3HT-Schicht. Obwohl hier die Moleküle an der Isolatorgrenzfläche stärker durch den Reibeprozess beeinflusst werden sollten, konnten keine größeren Verbesserungen erzielt werden. Wird an dem bereits behandelten Transistor ein erneuter Reibeprozess in der selben Richtung vorgenommen bei leicht erhöhtem Reibedruck bricht das elektrische Verhalten des Transistors völlig zusammen. Die entsprechende Charakteristik ist in Abbildung 8.14 dargestellt. Es wird eine Zerstörung von großen Teilen der Polymerschicht



**Abbildung 8.14:** Ausgangskennlinie eines rr-P3HT bei  $U_G = -40$  V nach verschiedenen Behandlungsschritten: nach zwölf Stunden tempert (i), senkrecht zu den Source/ Drain Elektroden gerieben (ii), eine Stunde bei  $T = 100^\circ\text{C}$  getempert (iii), zusätzlicher Reibeprozess in die gleiche Richtung (iv), neue Schicht aufgeschleudert (v) (links). Polarisationsabhängige Absorbanz einer rr-P3HT Schicht nach den gleichen Behandlungsschritten (rechts).

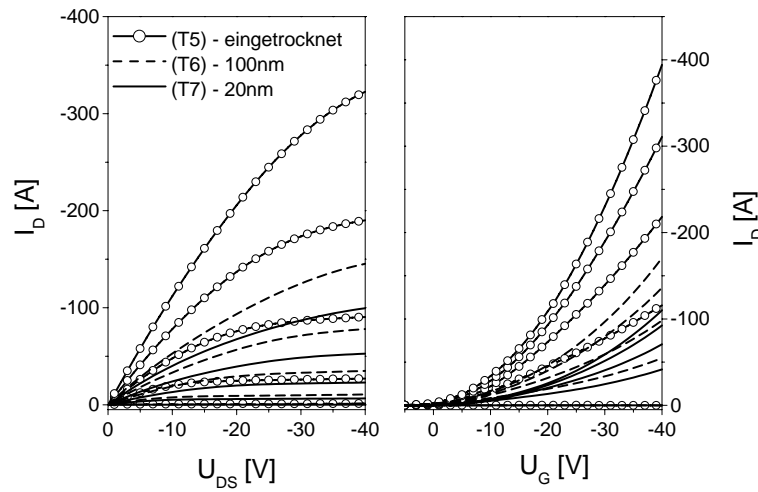
durch den zweiten Reibeprozess vermutet. Diese große Empfindlichkeit der nur 6 nm dicken rr-P3HT Schicht kann auch als Grund für die geringere Beweglichkeitsverbesserung im Vergleich zu (T3) gesehen werden, da bereits nach dem ersten Reiben eine leichte Beschädigung vermutet werden kann. Um zu überprüfen, ob die nach dem zweiten Reibeprozess übriggebliebenen restlichen Polymerketten als Orientierungshilfe für eine neu aufgebrachte Schicht dienen und entstandene Rillen geschlossen werden können, wurde auf den „zerstörten“ Transistor (T4) eine weitere rr-P3HT Schicht aufgebracht. Das Anlösen der zuerst aufgebrachten Schicht wurde hierbei durch Aufbringen der Polymerlösung bei bereits rotierendem Substrat minimiert. So konnte ein kürzerer Kontakt des Lösungsmittels mit den auf dem Substrat bereits befindlichen Polymerketten erreicht werden. Nach einer erneuten Temperaturbehandlung von 12 Stunden bei  $100^\circ\text{C}$  konnte für (T4) eine mittlere Beweglichkeit von  $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  berechnet werden (vgl. Abb. 8.14). Diese ist höher als die des ursprünglich präparierten Transistors, erreicht den Wert des gerieben und getemperten Transistors jedoch nicht. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass es zu einer nur eingeschränkten Vorzugsorientierung der Polymerketten auf einer bereits orientierten Schicht kommt. Zur Festigung dieser These wurden optische Messungen an rr-P3HT beschichtetem Glas durchgeführt. Diese untersuchte Schicht wurde analog zu (T4) behandelt, d.h. mit hohem Druck gerieben und eine weitere Schicht bei rotierendem Substrat aufgebracht. Wie in Abbildung 8.14 zu erkennen ist, zeigt die polarisationsabhängige Absorbanz dieser Schicht einen nur schwach ausgeprägten Dichroismus. Da dieser relativ kleine Dichroismus einen großen Einfluss auf die

Beweglichkeit hat, muss geschlossen werden, dass Polymermoleküle vornehmlich an der Isolator/ Halbleiter Grenzfläche in Reiberichtung orientiert sind, wohingegen die weiter entfernten als weitgehend ungeordnet angesehen werden müssen. Es konnte somit gezeigt werden, dass die zweite aufgeschleuderte Schicht die zuerst aufgebrachte, geriebene Schicht nicht völlig anlöst, da es sonst zu einer vollständigen Isotropie im optischen Verhalten geführt hätte (vgl. Abb. 8.14).

Zusammenfassend kann folgende Schlussfolgerung gezogen werden: Die Feldeffektbeweglichkeit kann durch mechanisches Reiben in Stromtransportrichtung und einem folgenden Tempersschritt deutlich verbessert werden.

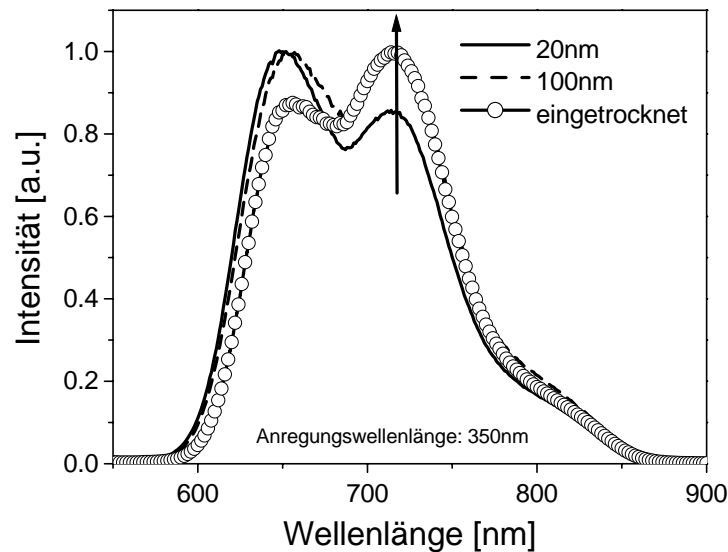
### 8.2.2 Einfluss der Morphologie des rr-P3HT

Wie aus der Literatur bekannt ist, können die elektronischen Eigenschaften einer Polymerschicht stark durch deren Morphologie beeinflusst werden. Bei niedermolekularen organischen Halbleitern können unterschiedliche Morphologien durch Verwendung unterschiedlicher Aufdampfraten oder Substrattemperaturen erzielt werden. Mit diesen Parametern lassen sich der Kristallisationsgrad und die Korngrößen in gewissen Bereichen einstellen. Für Pentacen konnte eine direkte Korrelation zwischen der Substrattemperatur und der Feldeffektbeweglichkeit gezeigt werden [Dim02]. Geeignete Präparationsmethoden sorgen somit für große defektfreie kristalline Bereiche und führen zu hohen Beweglichkeiten. Kleine Kristallite verursachen hingegen eine große Anzahl von Korngrenzen, die für einen Ladungsträger eine strukturelle Barriere (Haftstelle) darstellen und den Transport somit stark beeinflussen. Für das funktionelle Molekül Alq<sub>3</sub> wurde über einen direkten Zusammenhang von Dampfrate und Haftstellenstruktur berichtet [Hep03]. Im Fall der Polymere zeigen sich starke Morphologieeinflüsse bei Verwendung unterschiedlicher Aufschleudergeschwindigkeiten oder unterschiedlicher Lösungsmittel. Unterschiede im elektrischen Verhalten bei OFETs [Bao96] und Einflüsse auf elektrisches und optisches Verhalten im Falle der OLEDs wurden berichtet [Shi00, Ngu00, Liu00]. Verschiedene Orientierungen der Polymere zu der Substratoberfläche, und ein unterschiedliches Aggregationsverhalten der Moleküle werden dafür verantwortlich gemacht. Bei dem verwendeten rr-P3HT und anderen selbstordnenden Polymeren sollte die Kristallbildung eine Funktion der Lösungsmitteltrocknungsgeschwindigkeit sein, die den analogen Parameter zur Aufdampfgeschwindigkeit bei funktionellen Molekülen darstellt. Dadurch bedingt sollten verschiedene verwendete Schichtdicken sich in Differenzen im Kristallisationsgrad auswirken. Das Herstellen einer sehr dünnen Polymerschicht führt zu einem extrem schnellen Verdampfen des Lösungsmittels, wohingegen bei dickeren Schichten die Lösungsmittelmoleküle einen längeren Zeitraum in der Schicht verweilen und so ein langsamerer Trocknungsprozess erreicht werden kann. Als Extremfall des langsamen Lösungsmittelverdampfens kann das Eintrocknen eines Tropfens auf dem Substrat angesehen werden. Die Kennlinienfelder eines Transistors mit einer eingetrockneten rr-P3HT Schicht (T5), einer aufgeschleuderten 100 nm Schicht (T6) aus dem gleichen Lösungsansatz und einer ebenfalls aufgeschleuderten 20 nm dicken Schicht (T7) sind in Abbildung 8.15 dargestellt. Alle Transistoren besitzen eine Oxidschichtdicke von 290 nm, zeigen aber stark unterschiedliche Ströme und damit unterschiedliche Beweglichkeiten. Es ist deutlich zu erkennen, dass die gemittelten Beweglichkeiten mit steigender Schichtdicke zunehmen.



**Abbildung 8.15:** Ausgangskennlinien- und Transferkennlinienfelder von Transistoren mit verschiedenen rr-P3HT Schichtdicken bei  $U_G$  bzw.  $U_{DS}$  von 0 V, -10 V, -20 V, -30 V, -40 V.

Dabei zeigt (T5), dessen exakte Dicke aufgrund der sehr inhomogenen Filmbildung nicht bestimmt werden konnte, aber zwischen 500 nm-1  $\mu$ m angenommen werden kann, die höchste mittlere Beweglichkeit von etwa  $1,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Für (T6) konnte dagegen eine geringe mittlere Beweglichkeiten von etwa  $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und für (T7) ungefähr  $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ermittelt werden. Um der Hypothese einer besser ausgebildeten Kristallinität bei dickeren Polymerfilmen nachzugehen, wurden Photolumineszenzmessungen an rr-P3HT Schichten auf Glassubstraten durchgeführt. Abbildung 8.16 zeigt entsprechend der gemessenen Transistoren die PL-Spektren einer 20 nm, 100 nm und einer eingetrockneten Schicht. Die Spektren wurden bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm aufgenommen und auf einen Maximalwert von 1 normiert. Obwohl es sich um identisches Material handelt, sind starke Unterschiede in den relativen Intensitätsverhältnissen der Maxima zu erkennen. Im Falle der 20 nm dünnen Schicht ist der 0-0 Übergang (Nullphononlinie) bei etwa 650 nm bevorzugt, wohingegen bei der eingetrockneten Schicht die phononische Seitenbande um 715 nm das intensivste Emissionssignal zeigt. Vergleicht man diese Ergebnisse mit in der Literatur veröffentlichten Daten, zeigt sich, dass rr-P3HT eine bevorzugte Emission der ersten phononischen Seitenbande zeigen sollte, wohingegen bei regiorandom (ra)-P3HT der 0-0 Übergang bevorzugt ist [Kor01]. Dies lässt den Schluss zu, dass die dünne Schicht strukturell einer nicht-kristallinen ra-P3HT Schicht ähnelt und durch eine erhöhte Kristallinität der eingetrockneten Schicht der Zerfall des energetisch niedrigsten Exzitons weniger wahrscheinlich wird. Dieses Phänomen ist wahrscheinlich auf die verstärkte Elektron-Phononkopplung im Fall der stärkeren kristallinen Phase zurückzuführen. Die 100 nm dicke Schicht, die bereits langsamer trocknen sollte als die 20 nm dicke, fügt sich mit einer intensiveren Seitenbandenemission erwartungsgemäß in dieses Bild. Die Messungen lassen somit eine Korrelation der Trocknungsgeschwindig-

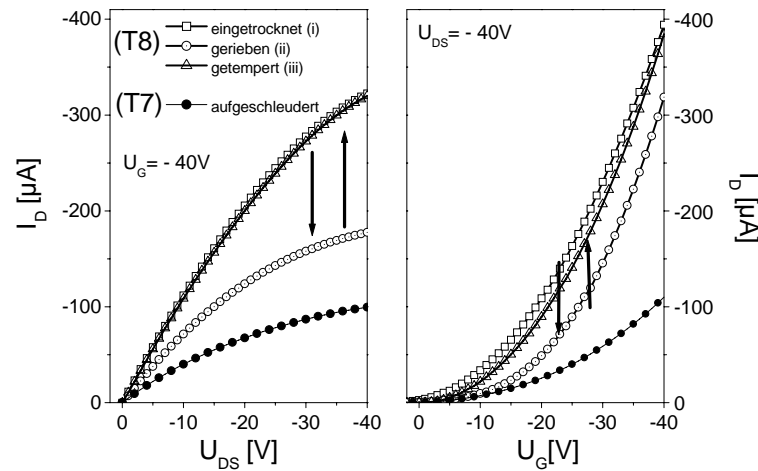


**Abbildung 8.16:** Normierte Emissionsspektren von rr-P3HT Schichten verschiedener Schichtdicke.

keit bzw. Schichtdicke mit der Kristallinität zu. Analog verbessert sich mit steigendem Kristallinitätsgrad die Feldeffektbeweglichkeit.

Um die Beweglichkeit des Transistors mit der eingetrockneten rr-P3HT Schicht weiter zu steigern, wurde durch die oben vorgestellte mechanische Reibemethode zusätzlich eine Vorzugsorientierung aufgeprägt. Wie zu erwarten zeigte ein Reiben parallel zu den S/D Kontakten keine Verbesserung der Beweglichkeit, jedoch führte das Reiben in Stromtransportrichtung ebenfalls zu einer Verringerung der Feldeffektbeweglichkeit. Abbildung 8.17 zeigt Ausgangs- und Transferkennlinien eines Transistors mit einer eingetrockneten rr-P3HT Schicht, die senkrecht zu S/D geriebenen wurde (T8). Bei der Behandlung wurde, wie zuvor, erst ein 12 stündiger Tempersschritt durchgeführt, anschließend folgte der Reibeprozess bei 100°C und letztlich wurde für 1 Stunde nachgetempert. Zum Vergleich ist zusätzlich der Transistor mit der aufgeschleuderten 20 nm dicken Schicht dargestellt (T7). Es zeigt sich, dass der Reibeprozess zunächst zu einer Verringerung von  $I_D$  und zu einer Veränderung der mittleren Beweglichkeit führt. Diese sinkt von  $1,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  nach dem Reibeprozess auf  $6,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und steigt nach dem folgenden Tempersschritt wieder auf  $1,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

Für die Interpretation dieses Ergebnis und um die Frage nach der morphologischen Veränderung der rr-P3HT Schicht zu beantworten, wurde wieder die Methode der Photolumineszenzspektroskopie angewandt. Es zeigt sich, dass die erste phononische Seitenbande des PL-Signals, die der Kristallinität zugeordnet wurde, nach dem Reibeprozess an Intensität zugunsten des 0-0 Übergangs verliert und bei einem nachträglichen Tempersschritt wieder an Intensität gewinnt (vgl. Abb. 8.18). Dies lässt vermuten, dass die Kristallinität durch den Reibeprozess herabgesetzt wird, es nach dem Temperprozess jedoch zu einer Rekristallisation der Polymerketten kommt. Diese Annahme findet ihre



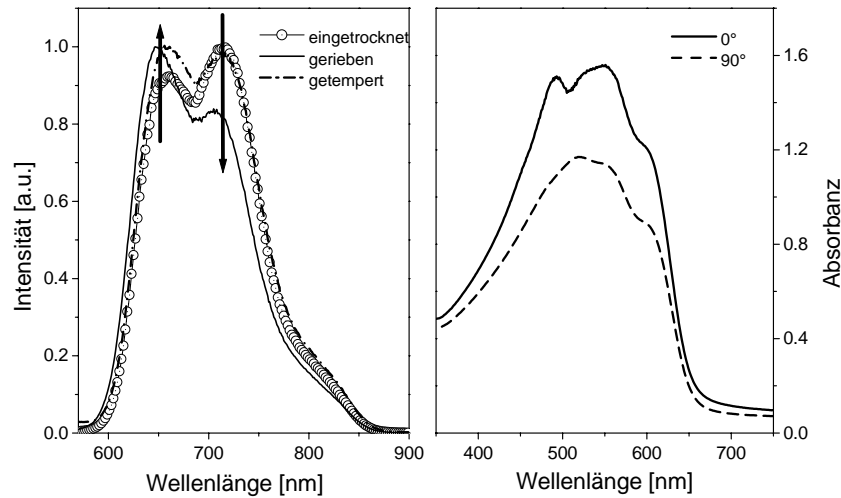
**Abbildung 8.17:** Ausgangs- und Transferkennlinien eines OFETs mit einer eingetrockneten rr-P3HT Schicht nach einem zwölfstündigen Temperprozess (i), senkrecht zu den Source/ Drain Elektroden gerieben (ii) und nach einem einstündigen Temperprozess bei 100°C (iii). Zusätzlich sind die Kennlinien eines OFETs mit einer aufgeschleuderten rr-P3HT Schicht eingefügt.

Begründung darin, dass sich die kristallinen Bereiche in der Polymerschicht während des Eintrocknens zunächst isotrop ausbilden und ein unidirektionaler Reibeprozess vornehmlich die kristallinen Domänen zerstören wird, die nicht in Reiberichtung orientiert sind. Ein nachfolgender Temperprozess könnte wiederum zu einer partiellen Kristallisation der neu orientierten Moleküle führen und damit die Feldeffektbeweglichkeit verändern. Neben der Reduzierung des Kristallinitätsgrades wird ein Dichroismus an der eingetrockneten und geriebenen rr-P3HT Schicht gemessen (vgl. Abb. 8.18). Im Gegensatz zu den dünnen Schichten ist dieser nur wenig ausgeprägt. Somit wird eine gegenseitige Beeinflussung der Vorzugsorientierung und der Kristallinität angenommen. Einerseits werden Polymere in Vorzugsrichtung orientiert, was zu einer verbesserten Beweglichkeit führt, andererseits wird die Kristallinität herabgesetzt, was eine Verringerung der Beweglichkeit bedeutet.

### 8.2.3 Einfluss der Oberflächentextur

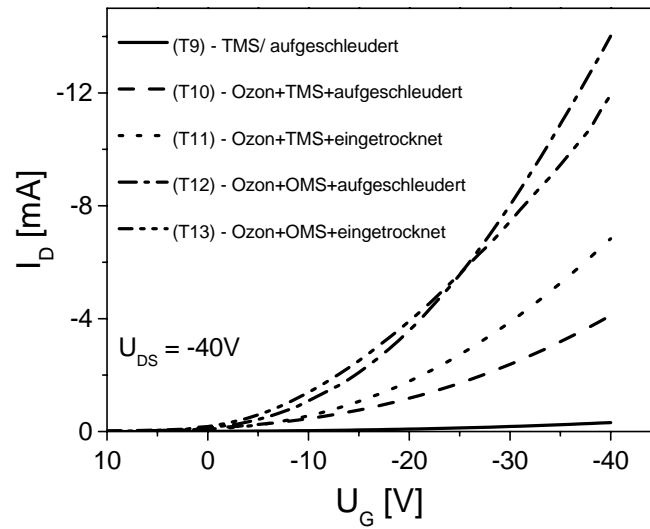
Wie von Sirringhaus et. al. gezeigt werden konnte, hat die Oberflächentextur des rr-P3HT, d.h. die Stellung der Hexyl-Seitenketten in Bezug auf die Transistoroberfläche, einen erheblichen Einfluss auf die Feldeffektbeweglichkeit [Sir99a, Sir99b, Sir00b]. In der Literatur wurden bis heute Beweglichkeiten bis zu  $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für Top-Kontakt Transistoren mit einer Hexamethyldisilazan (HMDS) behandelten  $\text{SiO}_2$  Oberfläche gezeigt. Diese Oberflächenbehandlung vor dem Aufbringen des rr-P3HT führt dazu, dass sich die Hexyl-Seitenketten bei hohen Regioregularitäten ( $>90\%$ ) in Richtung der hydrophobi-





**Abbildung 8.18:** Emissionsspektren von verschiedenen behandelten rr-P3HT Schichten: eingetrocknet, gerieben und zusätzlich getempert (links). Polarisationsabhängiges Absorbanzspektrum einer eingetrockneten, geriebenen und zusätzlich getemperten rr-P3HT Schicht (rechts).

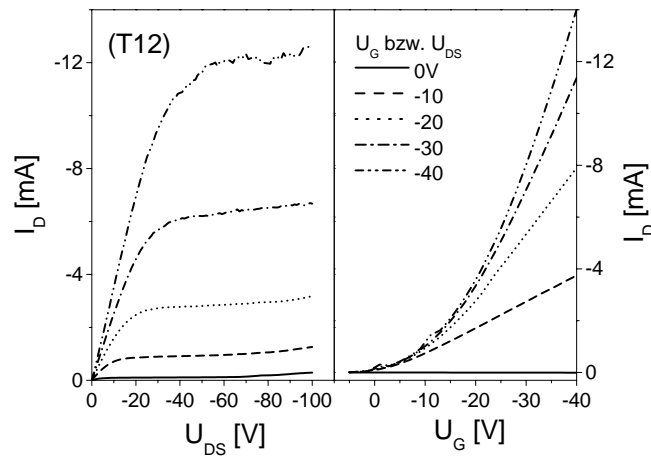
sierten Oxidoberfläche orientieren und es dadurch zu einer Stapelung der Thiophenringe senkrecht zur Oberfläche kommt. Da sich bei Kristallisierung des rr-P3HT die kleinsten Abstände zwischen den Thiophenringen einstellen, ist die elektronische Austauschwechselwirkung in dieser Richtung am stärksten. Durch die eingebrachte Textur liegt dieser Überlapp in der Ladungstransportebene vor und wird als Grund für die hohen berichteten Beweglichkeitswerte angesehen. Für Top-Gate Aufbauten konnten solche Beweglichkeiten auch ohne eine zusätzlich Behandlung des Isolators erreicht werden, der in diesem Fall direkt auf den Halbleiter geschleudert wird. Untersuchungen an einer solchen Grenzfläche, besonders im Hinblick auf eine vorhandene Textur, sind nicht veröffentlicht worden. Als Standardmaterial zur Hydrophobisierung von  $\text{SiO}_2$  Oberflächen wird in der Literatur das oben erwähnte HMDS angegeben. Diese Silazanverbindung erweist sich jedoch als weniger reaktiv im Vergleich zu Trimethylchlorsilan (TMS), das identische Oberflächen erzeugen sollte. Aus diesem Grund wurden Transistoren mit TMS behandelten  $\text{SiO}_2$  Isolatoren hergestellt. Zur erfolgreichen Hydrophobisierung ist es zunächst nötig, eine große Anzahl an Hydroxylgruppen an der Oberfläche des  $\text{SiO}_2$  zur Verfügung zu stellen, um durch nukleophilen Angriff des Sauerstoffs eine Reaktion mit dem Chlorsilan zu ermöglichen. Aus diesem Grund lässt sich nur für eine sehr hydrophile Oberfläche eine erfolgreiche Behandlung mit dem Silan erwarten. Wie Ullmann beschreibt, sollte die Behandlung mit „Piranha-Säure“ bei einer Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  und einer Ätzdauer von 30 min für eine Dichte von etwa  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  Hydroxylgruppen an der Oberfläche sorgen [Ull91]. Nebenwirkung dieser Ätzdauer bei Anwendung auf ein OFET-Substrat ist jedoch, dass die aus Au/Cr bestehenden Source und Drain Elektroden bereits nach fünf Minuten angegriffen werden. Deswegen wurde die Ätzdauer auf fünf Minuten reduziert, jedoch nur eine partiell hydrophile Oberfläche erwartet. Abbildung 8.19 zeigt drei Transferkennlinien



**Abbildung 8.19:** Transferkennlinien von rr-P3HT Transistoren mit unterschiedlich behandelten SiO<sub>2</sub> Gate-Isolatoren und verschieden hergestellten rr-P3HT Schichten.

( $U_{DS} = -40\text{ V}$ ) von Transistoren, an deren SiO<sub>2</sub> vor der Halbleiterbeschichtung eine TMS Behandlung durchgeführt wurde. Der Transistor, dessen Gate-Isolator direkt nach dem Ätzprozess mit TMS behandelt wurde (T9), zeigt eine mittlere Beweglichkeit von etwa  $9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , die damit geringfügig besser ist als die der OFETs mit unbehandeltem Gate-Isolator. Wird eine Ozonbehandlung nach dem Ätzen und vor der TMS Behandlung eingeführt, stellen sich erhebliche Verbesserungen in der Feldeffektbeweglichkeit ein, wobei der Wirkungsmechanismus bislang nicht geklärt werden konnte. Nach einer solchen Behandlung lassen sich Beweglichkeiten um  $0,01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  im Falle einer aufgeschleuderten rr-P3HT (T10) bestimmen. Ein OFET mit einer eingetrockneten rr-P3HT Schicht (T11) zeigt entsprechend der oben gezeigten Ergebnisse auch in diesem Fall eine etwas bessere mittlere Beweglichkeit von  $0,02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Der verbessernde Effekt zwischen einer aufgeschleuderten und eingetrockneten Schicht fällt nur noch relativ gering aus (vgl. Abb. 8.19). Es wird daher vermutet, dass die durch die Oberflächenbehandlung verursachte Textur eine Art Keimstelle für die Kristallbildung darstellt, was den Effekt des langsameren Lösungsmittelverdampfens auf den Kristallinitätsgrad vermindert.

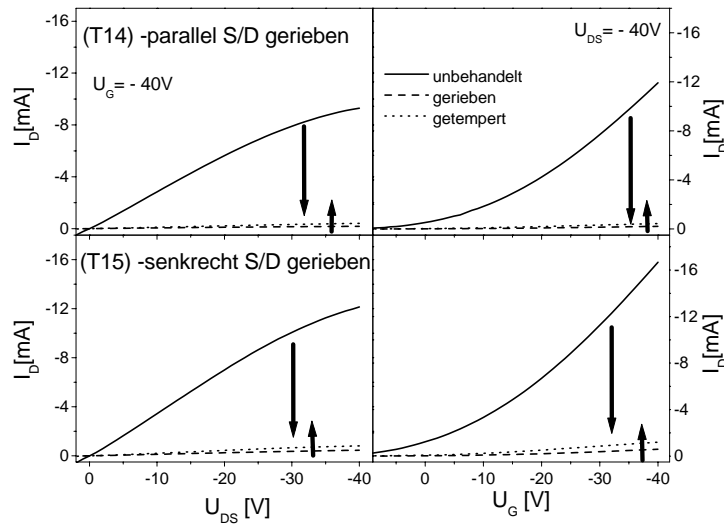
Da die Hydrophobie der behandelten Isolatoroberfläche mit der Kettenlänge des verwendeten Silans korreliert, wurde weitere Experimente mit Silanen durchgeführt, die einen längeren organischen Rest besitzen. Das in der Literatur verbreitetste Silan zur Hydrophobisierung ist Octadecyltrichlorsilan (OTS). Durch den Octadecylrest werden für entsprechend behandelte SiO<sub>2</sub> Oberflächen maximale Kontaktwinkel mit Wasser von  $110^\circ$  berichtet [Ull91]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine Verbesserungen im Transistorverhalten bei Nutzung von OTS statt TMS erreicht. Gründe dafür können in den schwer kontrollierbaren Herstellungsparameter der OTS Schichten liegen. In der Literatur wird oft auf kritische Wassermengen und eine mögliche Quervernetzung der Silane hin-



**Abbildung 8.20:** Ausgangskennlinien- und Transferkennlinienfelder des OFETs (T12).

gewiesen. Aus diesem Grund wurden weitere Versuche mit Octadecyldimethylchlorosilan (OMS) durchgeführt, das in Toluol verdünnt vorlag. OMS zeichnet sich ebenfalls durch einen Octadecylrest aus und sollte somit auch zu sehr hydrophoben Oberflächen führen. Zwei mit OMS vorbehandelte Transistoren mit einer aufgeschleuderten (T12) und einer eingetrockneten (T13) rr-P3HT Schicht sind ebenfalls in Abbildung 8.19 dargestellt. Eine weitere Verbesserung der Beweglichkeit auf etwa  $0,05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei  $U_{DS} = -40 \text{ V}$  ist zu erkennen, wobei der eingetrocknete und aufgeschleuderte Transistor nahezu gleiche Beweglichkeiten zeigen. Die Kennlinienfelder des OFETs (T12) sind in Abbildung 8.20 zu sehen. Es zeigen sich ein sehr gutes Sättigungsverhalten der Ausgangskennlinien und ein fast ideales parabolisches Verhalten in den Transferkennlinien. Um die Erkenntnisse hinsichtlich des mechanischen Orientierens einzubeziehen, wurde ein so behandelter OFET zusätzlich einer mechanischen Reibeprozedur unterzogen. Die Kennlinienfelder für zwei OFETs mit einer senkrecht und einer parallel zu den S/D Elektroden geriebenen rr-P3HT Schicht zeigen wie im Fall der eingetrockneten Schicht (vgl. Abb. 8.18) stark verminderte Source-Drain Ströme (vgl. Abb. 8.21). Die Beweglichkeit sinkt bei dem parallel geriebenen OFET (T14) nach dem Reibeprozess auf  $5,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und steigt nach dem Tempern nur wenig auf  $1,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  an. Für den senkrecht geriebenen OFET (T15) ist die gleiche Tendenz zu beobachten. Nach dem Reiben lässt sich eine mittlere Beweglichkeit von  $1,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bestimmen, die nach dem Tempern wieder leicht auf  $3,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  zunimmt.

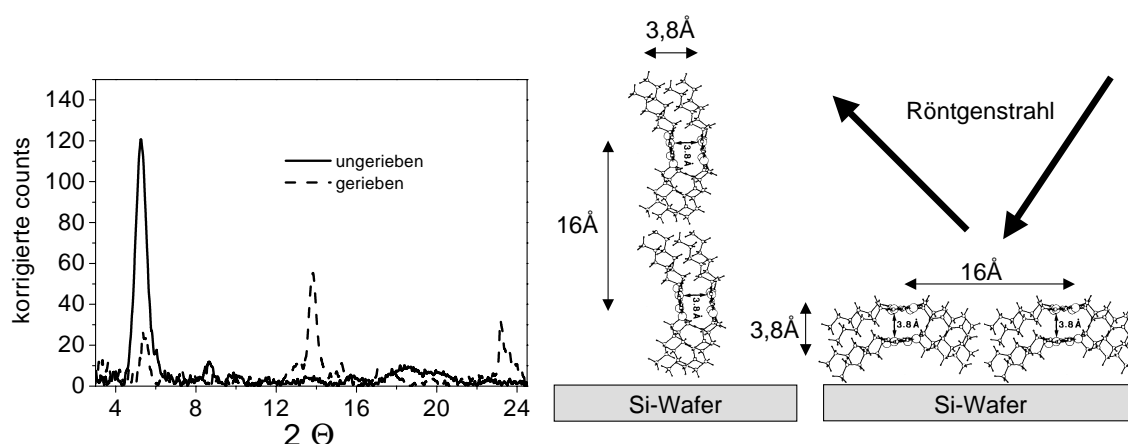
Neben der in Abschnitt 8.2.2 diskutierten Zerstörung der Kristallinität durch den Reibeprozess kommt bei diesen Transistoren ein weiterer Effekt zum Tragen. Der Druck auf die Schicht während des Reibens kann zu einer Verminderung der Oberflächentextur führen, die entscheidend für die hohen Beweglichkeitswerte ist. Um den Einfluss des Reibens auf die Struktur der Schicht zu untersuchen, wurden Röntgenbeugungsexperimente an einer rr-P3HT Schicht auf einem mit OMS oberflächenmodifizierten Si (111) Wafer durch-



**Abbildung 8.21:** Ausgangs- und Transferkennlinien eines mit OMS vorbehandelten OFETs. Neben dem unbehandelten OFET sind die Kennlinien des parallel (oben) und senkrecht (unten) zu den Source/ Drain Elektroden geriebenen OFETs abgebildet, sowie die Kennlinien nach einem anschließenden Temperprozess.

geführt. Abbildung 8.22 zeigt das um den Untergrund korrigierte Röntgendiffraktogramm der unbehandelten und der geriebenen rr-P3HT Schicht. Die in der Literatur berichteten Reflexe bei  $2\Theta = 5,2^\circ$  und bei  $2\Theta = 23,15^\circ$  sind zu erkennen [McC93, Bao96]. Diese entsprechen den Lamellenabständen von etwa  $16 \text{ \AA}$  und den Thiophenringabständen von  $3,8 \text{ \AA}$ . Die geringfügigen Abweichungen der gemessenen  $2\Theta$ -Werte zu den Literaturdaten sind auf die Kalibrierung des Röntgendiffraktometers zurückzuführen. Dabei wurde in erster Linie eine Optimierung auf Signalintensität vorgenommen, da wegen der geringen Schichtdicke von  $100 \text{ nm}$  nur wenig Beugungsquerschnitt vorhanden war. Eine Optimierung zur Bestimmung der exakten Reflexlagen wurde nicht durchgeführt.

Sowohl das Diffraktogramm der ungeriebenen, als auch der geriebenen Probe zeigen einen Reflex bei  $2\Theta = 5,2^\circ$ . Dieser entspricht den Lamellenabständen und erfüllt in der verwendeten Messgeometrie die Beugungsbedingung nur für den Fall, dass die Hexyl-Seitenketten in Richtung der Substratoberfläche orientiert sind. Somit kann von einer erfolgreich durchgeführten Oberflächenhydrophobisierung ausgegangen werden. Nach dem Reiben der gemessenen Schicht ist eine wesentlich niedrigere Zählrate für diesen Reflex messbar. Diese Messung zeigt aber zusätzlich einen Reflex bei  $2\Theta = 23,15^\circ$ , der im unbehandelten Fall nicht zu beobachten war. Dies lässt den Schluss zu, dass es zu einer Texturänderung durch den Reibeprozess kommt, so dass nach dem Reiben die Hexyl-Seitenketten parallel zur Oberfläche orientiert sind und nun der Reflex, der die Stapelung der Thiopheneinheiten („ $\pi$ - $\pi$  stacking““) beschreibt, die Beugungsbedingung erfüllt. Vergleicht man die Flächen der Reflexe, die ein Maß für die Anzahl der die Beugungsbedingung erfüllenden Netzebenen darstellt, vor und nach dem Reibeprozess, deutet dies auf



**Abbildung 8.22:** Röntgendiffraktogramm einer rr-P3HT Schicht auf einem Silizium-Wafer. Es ist sowohl das Diffraktogramm einer unbehandelten, als auch einer geriebenen Schicht abgebildet (links). Die möglichen Orientierungen des rr-P3HTs relative zur Waferoberfläche und zum Röntgenstrahl sind ebenfalls schematisch dargestellt (rechts).

die Reduzierung der Gesamtkristallinität nach dem Reibeprozess hin und bestätigt die Ergebnisse der in Abschnitt 8.2.2 vorgestellten Photolumineszenzmessungen. Der Reflex bei  $2\Theta = 13,8^\circ$  ist dem Si-Substrat zuzuordnen. Er entspricht der halben Gitterkonstante des (111) Reflexes und ist aufgrund der Aufrauung der rr-P3HT Schicht und dadurch verursachte Kratzer in der Schicht zu erkennen.

**Tabelle 8.2:** Feldeffektbeweglichkeiten der OFETs (T1) bis (T15), sowie deren Behandlungsarten und rr-P3HT Schichtdicke.

OFET (Dicke)	Einfluss von mechanischem Reiben	Beweglichkeit [cm <sup>2</sup> /Vs]
T1 (20 nm)	aufgeschleudert + 12 h bei 100° C	$4,4 \times 10^{-4}$
T2 (20 nm)	aufgeschleudert + 12 h bei 100° C + parallel S/D gerieben + 1 h bei 100° C	$3,6 \times 10^{-4}$ $2,0 \times 10^{-5}$ $2,9 \times 10^{-5}$
T3 (20 nm)	aufgeschleudert + 12 h bei 100° C + senkrecht S/D gerieben + 1 h bei 100° C	$3,7 \times 10^{-4}$ $1,9 \times 10^{-3}$ $2,8 \times 10^{-3}$
T4 (6 nm)	aufgeschleudert + 12 h bei 100° C + senkrecht S/D gerieben + 1 h bei 100° C + erneutes Reiben + 1 h bei 100° C + neue Schicht + 12 h bei 100° C	$3,4 \times 10^{-4}$ $2,4 \times 10^{-3}$ - $1,0 \times 10^{-3}$

OFET (Dicke)	Einfluss der Morphologie	Beweglichkeit [cm <sup>2</sup> /Vs]
T5 (-)	eingetrocknet + 12 h bei 100° C	1,0×10 <sup>-3</sup>
T6 (100 nm)	aufgeschleudert + 12 h bei 100° C	6,0×10 <sup>-4</sup>
T7 (20 nm)	aufgeschleudert + 12 h bei 100° C	3,0×10 <sup>-4</sup>
T8 (-)	eingetrocknet + 12 h bei 100° C	1,5×10 <sup>-3</sup>
	+ senkrecht S/D gerieben	6,1×10 <sup>-4</sup>
	+ 1 h bei 100° C	1,5×10 <sup>-3</sup>
OFET (Dicke)	Einfluss der Oberflächentextur	Beweglichkeit [cm <sup>2</sup> /Vs]
T9 (100 nm)	TMS + aufgeschleudert + 12 h bei 100° C	9,0×10 <sup>-4</sup>
T10 (100 nm)	Ozon + TMS + aufgeschleudert + 12 h bei 100° C	0,01
T11 (-)	Ozon + TMS + eingetrocknet + 12 h bei 100° C	0,02
T12 (100 nm)	Ozon + OMS + aufgeschleudert + 12 h bei 100° C	0,05
T13 (-)	Ozon + OMS + eingetrocknet + 12 h bei 100° C	0,05
T14 (100 nm)	Ozon + OMS + aufgeschleudert + 12 h bei 100° C	0,05
	+ parallel S/D gerieben	5,4×10 <sup>-4</sup>
	+ 1 h bei 100° C	1,2×10 <sup>-3</sup>
T15 (100 nm)	Ozon + OMS + aufgeschleudert + 12 h bei 100° C	0,05
	+ senkrecht S/D gerieben	1,6×10 <sup>-3</sup>
	+ 1 h bei 100° C	3,2×10 <sup>-3</sup>

### 8.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Ladungsträgertransport in rr-P3HT sowohl in OLEDs als auch in OFETs untersucht. Neben einem Verständnis der elektrischen Grundgrößen wurde das Ziel der Beeinflussung des Ladungsträgertransports im Fall der OFETs verfolgt. Der Ladungstransport in OLEDs mit dem Schichtaufbau ITO/ rr-P3HT/ Al konnte sehr gut mit der Theorie der raumladungsbegrenzten Ströme für unipolaren Lochtransport beschrieben werden. Durch die Methode der thermisch stimulierten Ströme konnte eindeutig eine nicht-monotone Zustandsdichte im rr-P3HT nachgewiesen werden. Des Weiteren konnte der Ladungstransport basierend auf den experimentell gewonnenen Materialkenngrößen unter Annahme einer Gauß-förmig verbreiterten tiefen Haftstelle simuliert werden.

In OFETs mit rr-P3HT als aktiver Halbleiterschicht konnten im Lochakkumulationsmodus zunächst eine Feldeffektbeweglichkeit bestimmt werden, die nur wenig von den Werten im raumladungsbegrenzten Fall abweichen. Es wurden starke Hystereseeffekte im Bauteilbetrieb beobachtet, die auf Aufladungseffekte der Isolator/ Halbleitergrenzfläche oder Elektronenfallen in der Halbleiterschicht zurückgeführt werden müssen.

Durch mechanisches Reiben einer 20 nm dünnen rr-P3HT Schicht wurde ein Dichroismus bis 5,1 erreicht. Mit Hilfe dieser Orientierungsmethode konnte der Ladungsträgertransport in einem OFET stark beeinflusst werden. Eine Verbesserung um einen Faktor acht konnte erzielt werden, wenn Polymerketten in Ladungstransportrichtung orientiert wurden. Als weitere Einflussgröße auf die Feldeffektbeweglichkeit wurde die Lösungsmitteltrocknungsgeschwindigkeit bzw. die Schichtdicke untersucht. Photolumineszenzmessungen deuten auf eine höhere Kristallinität bei einer langsam getrockneten Schichten bzw. dickeren Schichten hin. Diese Vermutung lässt sich durch die entsprechend höheren Feldeffektbeweglichkeiten bestätigen. Eine Verbesserung der Ladungsträgerbeweglichkeit bei dickeren Schichten durch mechanisches Reiben ist jedoch nicht möglich, da dies mit der Zerstörung der Kristallinität einhergeht. Als Schlüssel zu hohen Feldeffektbeweglichkeiten konnte die Oberflächenbehandlung des Gate-Isolators identifiziert werden, die zu einer Textur des Halbleiters an dieser Grenzfläche führen. Durch Hydrophobisierung konnten Feldeffektbeweglichkeiten bis  $0,05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreicht werden. Auch hier zeigte sich keine Verbesserungsmöglichkeit durch mechanisches Orientieren. Röntgenographische Untersuchungen verdeutlichten, dass mechanisches Reiben nicht nur zur Verminderung der Kristallinität führt, sondern zudem die Textur der Halbleiterschicht, der die hohen Beweglichkeitswerte zugeschrieben werden, verändert.

Abschließen muss gefolgert werden, dass der intermolekulare Transport bei Stapelung der Thiophenringe senkrecht zur Isolatoroberflächen den entscheidenden Beitrag zu der Realisierung von hohen Feldeffektbeweglichkeiten liefert. Der interamolekulare Transport kann zwar durch Orientierung der Polymerketten verbessert werden, führt aber nicht zu vergleichbaren Feldeffektbeweglichkeiten.

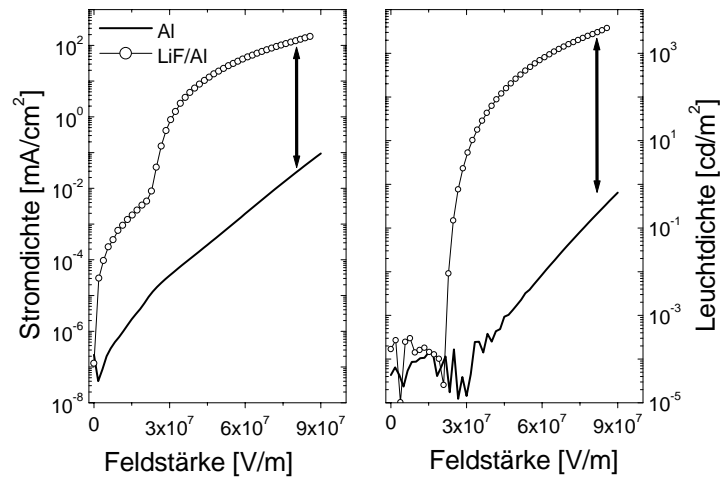
# Kapitel 9

## Untersuchungen zur Ladungsträgerinjektion

Die Ladungsträgerinjektion ist neben dem Ladungstransport eine entscheidende Einflussgröße bei der Herstellung von effizienten organischen Halbleiterbauelementen. Da im Rahmen dieser Arbeit die Strukturierung von Transistorsubstraten und somit eine freie Wahl der injizierenden Kontakte nicht möglich war, wurde die Ladungsträgerinjektion an organischen Leuchtdioden untersucht. Im Gegensatz zu den OFETs, die für gewöhnlich im unipolaren Modus operieren, ist eine gute ambipolare Injektion von Ladungsträgern in OLEDs Voraussetzung für eine hohe Lichtausbeute. Wie schon in Kapitel 8.1.1 gezeigt, vergrößert sich die Stromdichte einer rr-P3HT-OLED durch Verwendung einer Kathode mit einer niedrigen Austrittsarbeit. Unter Annahme, dass keine Potentialsprünge etwa durch Dipolschichten an den Grenzflächen zwischen Halbleiter und Metallelektrode auftreten, sollte sich die Elektroneninjektion mit zunehmend kleiner werdender Austrittsarbeit des Kathodenmaterials verbessern. Dieses einfache Konzept wird technisch genutzt, so dass sehr effiziente OLEDs mit Kathodenmaterialien wie Ca, Mg, Li, Y oder Ba realisiert werden. Um die Resistenz der Kathoden gegen Oxidation zu erhöhen, werden diese hochreaktiven Materialien mit einer Schicht aus Al oder Ag überdampft oder es wird mit Mg/Ag oder ähnlichen Legierungen gearbeitet.

Ein weiteres Konzept zur Steigerung der Injektion hat sich vornehmlich im Bereich der OLEDs aus niedermolekularen Substanzen etabliert. Dabei wird eine sehr dünne Schicht aus einer Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung zwischen einer Aluminiumkathode und dem meist verwendeten Elektronenleiter Alq<sub>3</sub> eingefügt [Wak97]. Eine Injektionsschicht aus nur wenigen Ångström Lithiumfluorid (LiF) hat sich dabei als besonders wirkungsvoll erwiesen. Der Einfluss einer nur 0,2 nm dicken LiF-Schicht ist in den Stromspannungs- und Leuchtdichte-Spannungskennlinien (I- U- L) in Abbildung 9.1 zu erkennen. Die dabei verwendeten OLEDs haben die Schichtfolgen: ITO/  $\alpha$ -NPD (60 nm)/ Alq<sub>3</sub> (60 nm)/ Al (100 nm) und ITO/  $\alpha$ -NPD (50 nm)/ Alq<sub>3</sub> (55 nm)/ LiF (0,2 nm)/ Al (100 nm). Da sich die Schichtdicken der Halbleiter etwas voneinander unterscheiden, wurde bei der Auftragung die elektrische Spannung durch das elektrische Feld ersetzt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich durch die Verwendung der LiF-Schicht die Stromdichte teilweise um mehr als 4 Größenordnungen steigern und auch die Leuchtdichte um mehr als 3 Größenordnungen verbessern lässt.





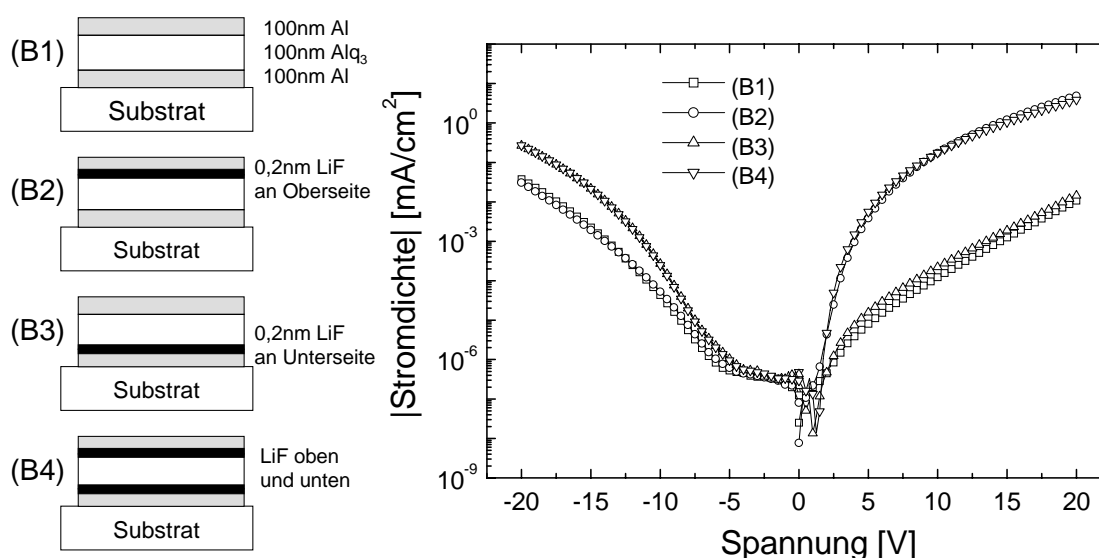
**Abbildung 9.1:** Vergleich der Kennlinien zweier OLEDs mit einem Schichtaufbau: ITO/  $\alpha$ -NPD/  $\text{Alq}_3$ / Al bzw. LiF/Al.

Hung et al. zeigten schon 1997 diesen immensen Einfluss [Hun97], der auch für andere Alkali- oder Erdalkaliverbindungen wie  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaF}$  u.a. in Kombination mit einer Al Kathode mit ähnlichem Erfolg demonstriert werden konnte [Wak97]. Eine solche 2-Schicht Kathode zeigt nicht nur sehr gute Injektionseigenschaften, sondern ist auf Grund ihrer niedrigeren Reaktivität verglichen mit den elementaren Alkali- oder Erdalkalimetallen prozesstechnisch wesentlich einfacher zu handhaben.

Da es sich bei LiF um ein Isolatormaterial mit einer Bandlücke von etwa 14,2 eV handelt [Kun82], ist der Injektionsmechanismus nicht einfach über ein Energieniveauschema zu erklären. In der Literatur wurden dazu verschiedene Modelle vorgeschlagen:

- Bandverbiegung in der organischen Schicht [Hun97]
- Potentialabfall über eine dünne Tunnelschicht [Jab97, Rie99]
- Austrittsarbeitssenkung [Wak97, Sha98, Sch98, Ish99]
- Prävention einer Reaktion des Aluminiums mit dem organischen Material [Sha98, Ish99]

Im Folgenden sollen grundlegende Experimente zum Verständnis dieses Mechanismus aufgezeigt werden. Dabei wurde gezielt der Idee der Dotierung des  $\text{Alq}_3$  durch die LiF-Schicht nachgegangen, da in einer Veröffentlichung von Kido et al. [Kid98] gezeigt werden konnte, dass ähnlich gute Injektionseigenschaften erreicht werden, wenn die LiF-Schicht durch eine Lithium dotierte  $\text{Alq}_3$ -Schicht ersetzt wird.



**Abbildung 9.2:** Schematische Darstellung der Dioden (B1) bis (B4), sowie deren I-U Kennlinien.

## 9.1 Ladungsträgerinjektion durch eine Al-LiF-Kathode

Um die Injektionseigenschaften durch eine LiF-Schicht genauer zu verstehen, wurden Bauelemente mit Alq<sub>3</sub> als einziger organischer Halbleiterschicht hergestellt. Dabei wurde Al oder Al-LiF sowohl als Kathode als auch als Anode verwendet. Schon bei Verwendung von Al als Elektrodenmaterial sollte eine dominierende Elektroneninjektion aufgrund der geringeren Energiedifferenz des Al zum LUMO als zum HOMO des Alq<sub>3</sub> gewährleistet sein. Eine Überprüfung der Unipolarität des Stroms durch das Leuchtverhalten konnte nicht durchgeführt werden, da eine Lichtauskopplung durch die Al bzw. Al-LiF Kontakte nicht möglich war.

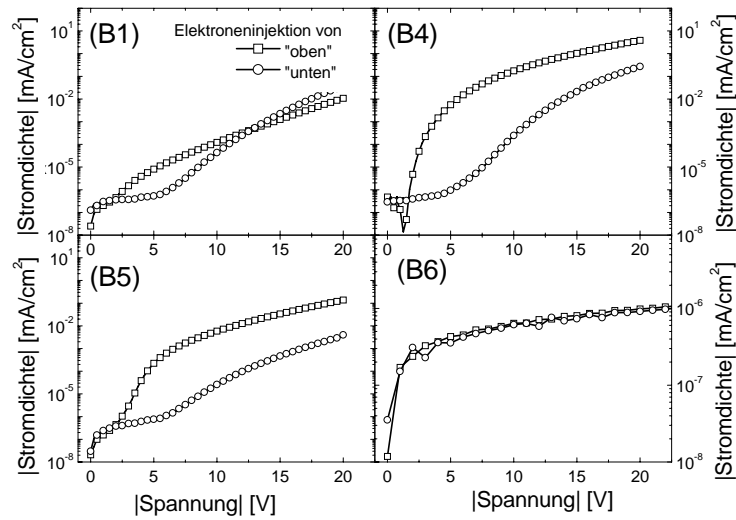
Mit Hilfe der Bauteilarchitektur kann überprüft werden, ob die Reihenfolge der Aufdampfschritte einen Einfluss auf das Injektionsverhalten hat. In der Literatur wurde bereits für Grenzflächen, wie z.B. Al/ Alq<sub>3</sub> oder Mg/ Alq<sub>3</sub> berichtet, dass sich die elektronischen Eigenschaften von der Halbleiter/ Metallgrenzfläche stark von der Dampfreihenfolge, d.h. erst der organische Halbleiter, dann das Metall oder umgekehrt, beeinflussen lassen [Raj98b]. Wird ein Metall auf den organischen Halbleiter abgeschieden, kann es zu chemischen Bindungen des Metalls mit dem Halbleiter kommen, was energetisch neue Zustände zur Folge hat [Raj98b]. Diffusionsprozesse des Metalls in die Halbleiterschicht können zudem Rauigkeiten verursachen, die die elektrische Feldverteilung im Bauteilbetrieb stark beeinflussen. Im Gegensatz dazu sollten Reaktionen und Diffusionsprozesse weitgehend ausgeschlossen sein, wenn ein organisches Halbleitermaterial auf einem Metall abgeschieden wird. Die Folgen können also zwei völlig verschiedene Injektionseigenschaften an diesen Grenzflächen sein.

In Abbildung 9.2 sind die I-U Kennlinien von vier Bauteilen gezeigt. Dabei besteht Bauteil (B1) aus einem Glassubstrat, zwei Al-Elektroden (100 nm) und einer Alq<sub>3</sub>-Schicht (200 nm) dazwischen. In den drei anderen Bauteilen wurden zusätzlich eine bzw. zwei 0,2 nm dicke LiF-Schichten integriert. In Bauteil (B2) wurde eine LiF-Schicht nach Aufbringen der Alq<sub>3</sub>-Schicht gedampft, bei (B3) vor dem Abscheiden der Alq<sub>3</sub>-Schicht und bei Bauteil (B4) sowohl vorher als auch nachher (vgl. Abb. 9.2).

Die Kennlinien dieser Bauteile sind entsprechend der Konvention für OLEDs aufgetragen. Bei positiven Spannungen wird eine Elektroneninjektion von der zuletzt aufgebrachtten Elektrode (obere Elektrode in den Abbildungen) erreicht, entsprechend bei negativer Polung von der zuerst aufgebrachtten Elektrode. Die Kennlinien zeigen auch bei symmetrisch aufgebauten Bauteilen ((B1) und (B4)) erwartungsgemäß Unterschiede bezüglich der Polung der angelegten Spannung. Zu erkennen ist, dass die Kurven im Rahmen der Messgenauigkeit paarweise für positive und negative Spannungen aufeinander liegen. Dabei handelt es sich jeweils um Kennlinienpaare von Bauelementen, die identische Grenzflächen zur Elektroneninjektion besitzen. Im negativen Spannungsbereich liegen die Kennlinien der Bauteile (B1) und (B2) aufeinander, die beide lediglich durch das Al in die Alq<sub>3</sub>-Schicht Elektronen injizieren und (B3) und (B4) bei denen dies durch Al/ LiF geschieht. Im positiven Spannungsbereich gilt dies für die Bauteile (B1) und (B3) sowie für (B2) und (B4). Weiter ist deutlich zu erkennen, dass die LiF-Schicht an der substratnahen Seite bei negativer Polung einen wesentlich geringeren Stromanstieg bewirkt als an der abschließend gedampften Seite bei positiver Polung ((B3) und (B4)). Der Strom bei einer angelegten Spannung von -10 V steigt durch die zusätzlich eingefügte LiF-Schicht um etwa einen Faktor fünf, wohingegen bei Elektroneninjektion durch die obere Elektrode bei einer Spannung von +10 V eine Verbesserung von etwa 10<sup>3</sup> durch das Einfügen des LiF zu erkennen ist. Ein weiterer deutlicher Unterschied ist im Einsetzen des Stroms zu erkennen. Bei (B2) und (B4) - LiF an der oberen Grenzfläche - steigt der Strom bei einer Spannung von etwa +1,5 V stark an, wohingegen bei (B3) und (B4) ein vergleichsweise langsamer Anstieg im negativen Spannungsbereich ab etwa -5 V zu beobachten ist. Es muss sich folglich um zwei physikalisch grundsätzlich verschiedene Grenzflächen und somit Injektionsmechanismen handeln. Deutlich hervorzuheben ist, dass nur die Bauteile (B2) und (B4) im positiven Spannungsbereich die erwünschten Verbesserungseffekte der Injektion zeigen.

In der Literatur wird sich bei der Untersuchung des Injektionsmechanismus durch eine LiF-Schicht oft auf eine Schichtfolge: Substrat/ Al/ LiF/ Alq<sub>3</sub> bezogen [Sha98, Sch98], also invers zur praktischen Herstellung einer OLED. Dies entspricht bei den oben gezeigten Messungen einer Elektroneninjektion bei negativer Polung. Daher muss der Schluss gezogen werden, dass in der Literatur beschriebene Ergebnisse, an einer Dampfreihenfolge Al, dann LiF und anschließend Alq<sub>3</sub> keine fundierten Aussagen über den Injektionsmechanismus, der in einer Standard OLED mit Al-LiF Kathode wirkt, gemacht werden können.

Die etwas bessere Injektion bei negativen Spannungen durch eine Al-LiF Elektrode lässt sich mit publizierten Daten aus Photoelektronenspektroskopischen Messungen [Sha98, Sch98] und Kelvinsondenuntersuchungen [Hei01] gut erklären. Eine Abnahme der Austrittsarbeit durch Aufbringen einer LiF-Schicht um bis zu 0,7 eV wird berichtet. Dabei werden die reduzierten Austrittsarbeiten auch bei LiF Schichtdicken von einigen



**Abbildung 9.3:** I-U Kennlinien der Dioden: (B1), (B4), (B5) und (B6). Zur Beurteilung der Symmetrie der Kennlinie wurde die Stromdichte gegen den Betrag der Spannung aufgetragen.

Nanometern gemessen, obwohl im Gegensatz dazu gezeigt werden konnte, dass die Injektionseigenschaften von OLEDs mit einer LiF Schichtdicke  $>0,5$  nm Verschlechterungen zeigen [Hun96]. Diese Senkung der Austrittsarbeit führt zu einer niedrigeren Barriere für die Injektion von Elektronen in die Alq<sub>3</sub>-Schicht und erklärt die erhöhten Ströme bei Verwendung von Al-LiF an der substratnahen Seite.

Um die unterschiedlichen Injektionseigenschaften durch die verschiedenen Grenzflächen zu veranschaulichen, sind in Abbildung 9.3 die Absolutwerte der Stromstärken gegen die Absolutwerte der Spannungen für die symmetrisch aufgebauten Bauteile (B1) und (B4) dargestellt. Das lediglich mit Al-Elektroden versehene Bauteil (B1) zeigt nur geringe gleichrichtende Eigenschaften. Der Unterschied in den Strom-Spannungscharakteristiken kann auf die zuvor beschriebenen unterschiedlichen Grenzflächen zurückgeführt werden. Wird die erste Al-Elektrode aufgedampft, kommt es durch Restwasser oder andere Restgase<sup>1</sup> in der Aufdampfkammer zur Absättigung der Oberfläche und somit zu einer Bedeckung oder sogar Oxidbildung auf der Oberfläche der Al-Schicht. Im Gegensatz dazu kann das Aufdampfen des Al auf eine Alq<sub>3</sub>-Schicht zur Bildung neuer elektronischer Zustände führen, da das in der Gasphase sehr reaktive Al stark zu einer chemischen Bindung neigt. Die starke chemische Reaktivität konnte mit Hilfe eines Massenspektrometers, das an der Dampfkammer zur Restgaskontrolle angebracht war, beobachtet werden. Während des Verdampfens des Al verschwindet das zuvor detektierte H<sub>2</sub>O Signal nahezu völlig, was die Reaktivität des Al in der Gasphase unterstreicht. Durch eine Reaktion des Al mit dem Alq<sub>3</sub> sollte sich folglich die elektronische Struktur der Grenz-

<sup>1</sup>Die Bedeckungszeiten betragen bei einem Haftkoeffizienten von eins und einem Druck von  $10^{-6}$  mbar für eine Monolage eine Sekunde.

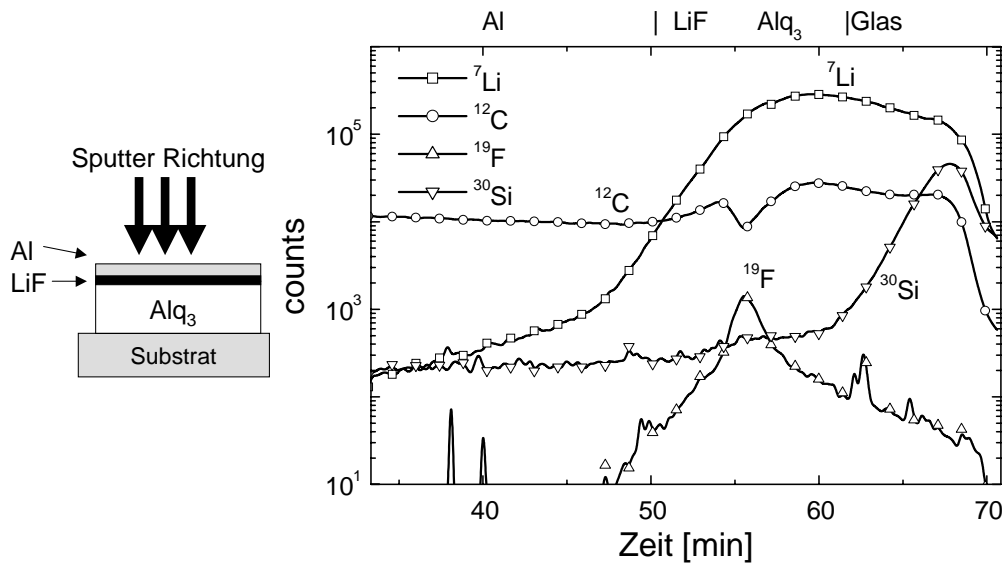
flächen verändern, was die Asymmetrie im elektrischen Verhalten erklärt. Die Al-Schicht an der Substratseite zeigt bis zu Spannungen von 5 V nur eine sehr kleine Steigerung der Stromdichten, die im Sinne einer Tunnelbarriere für die Elektroneninjektion durch eine Passivierungsschicht der Al-Oberfläche vor dem Aufdampfen des  $\text{Alq}_3$  interpretiert werden kann.

Forciert man eine Oxidbildung an der unteren, zuerst gedampften Al-Elektrode bei einem Bauteilaufbau gemäß (B1), indem man diese vor dem Aufdampfen des  $\text{Alq}_3$  für zwei Minuten Luft aussetzt, ergibt sich eine I-U Charakteristik wie sie in Abbildung 9.3 dargestellt ist (B5). Es zeigt sich, dass die Elektroneninjektion durch die untere Elektrode im Vergleich zu (B1) etwas verschlechtert wird. Es ist anzunehmen, dass eine dickere Oxidschicht entsteht und damit eine vergrößerte Tunnelbarriere für Elektronen. Die Injektion durch die „nichtoxidierte“ Elektrode wird jedoch stärker beeinflusst. Als Grund kann hierbei ein Aufstauen von Elektronen, die durch die obere Elektrode injiziert werden, an der Oxidschicht angenommen werden. Dies führt zu einem starken Potentialabfall an dieser Grenzschicht, was zu der Injektion von Löchern führen kann. Da keine der Elektroden transparent war, konnte eine verbesserte Ladungsträgerbalance und eine dadurch verursachte Lichtemission jedoch nicht untersucht werden.

In Bauteil (B4), das ebenfalls symmetrisch aufgebaut ist und zwei Al-LiF Elektroden besitzt, sind wesentlich bessere gleichrichtende Eigenschaften zu beobachten (vgl. Abb. 9.3). Schon bei sehr kleinen Spannungen kommt es zu einer stark steigenden Stromdichte bei Injektion am oberen Kontakt, wohingegen die Injektion am unteren Kontakt bis 5 V stark eingeschränkt scheint und weniger steil ansteigt. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Verbesserung der Elektroneninjektion durch eine LiF-Zwischenschicht stark mit der Reihenfolge der aufgedampften Schichten korreliert, d.h. es werden nur dann sehr gut elektroneninjizierende Kontakte hergestellt, wenn zuerst die LiF-Schicht auf das  $\text{Alq}_3$  und nachfolgend die Al-Schicht aufgedampft wird. Nur in diesem Fall könnte es durch die hohe Reaktivität des Al in der Dampfphase zu einer chemischen Reaktion des Al mit dem LiF kommen. Um zu überprüfen, wie groß die Bedeutung der Reaktivität des Al ist, wurde ein Bauteil (B6) hergestellt, dass wie (B4) aufgebaut ist, bei dem jedoch das Al durch Silber (Ag) ersetzt wurde. Bei diesem sehr unreaktiven Edelmetall sollte es zu keiner Reaktion mit dem LiF kommen. Die I-U Kennlinie dieses Bauteils ist ebenfalls in Abbildung 9.3 dargestellt. Es zeigt eine symmetrische Kennlinie und damit gleiche Injektionseigenschaften trotz unterschiedlicher Schichtreihenfolgen von Ag und LiF. Zudem sind die fließenden Ströme im Vergleich zu den anderen Bauteilen sehr klein, was durch die hohe Austrittsarbeit des Ag bedingt ist. Dies verdeutlicht, dass die Reaktivität des Metalls einen entscheidenden Einfluss auf die Wirkungsweise des LiF hat.

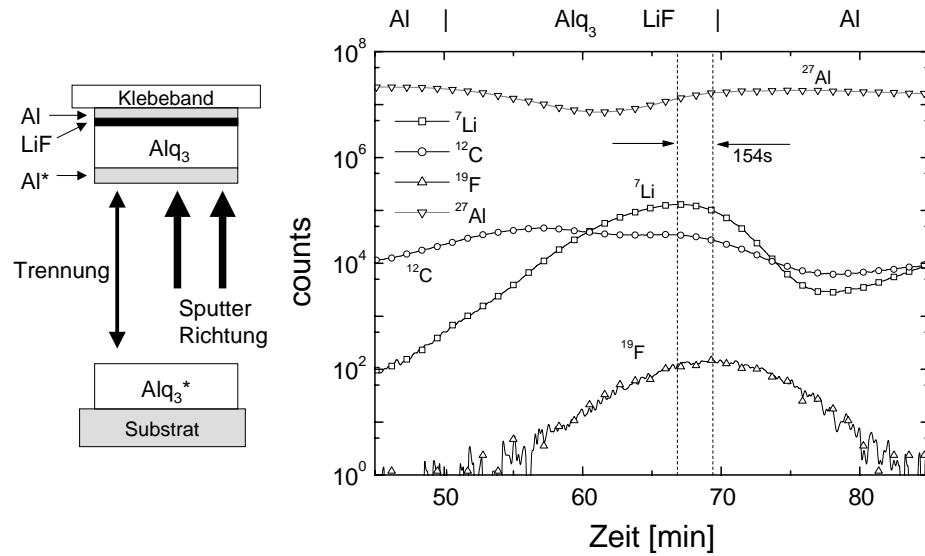
## 9.2 Tiefenprofilanalyse

Um eine Dissoziation des LiF, initiiert durch das Bedampfen mit Al zu überprüfen, wurde das Tiefenprofil einer Schichtfolge Glas/  $\text{Alq}_3$  (50 nm) / LiF (0,5 nm) / Al (100 nm) mit einem Sekundärionenmassenspektrometer (SIMS) unter Beschuss mit  $\text{O}^{2+}$ -Primärionen untersucht. Abbildung 9.4 zeigt die Signale von  $^7\text{Li}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{12}\text{C}$ , und  $^{30}\text{Si}$  als Funktion der Zeit, die einer Tiefeninformation entspricht. Das schon zu Beginn hohe C-Signal ist auf



**Abbildung 9.4:** Tiefenprofilanalyse mit der Methode der Sekundärionenmassenspektroskopie. Der schematische Aufbau der untersuchten Schichtfolge und die Sputterrichtung sind zusätzlich dargestellt.

einen Kohlenstoff-Restgasgehalt in der Probenkammer zurückzuführen. Die Unstetigkeit dieses Signals nach etwa 55 Minuten markiert dabei den Beginn der Alq<sub>3</sub>-Schicht. Der Anstieg des Si-Signals weist auf die Messung des Substratglases hin. Anzumerken ist, dass das Maximum des F Signals aufgrund der geringen Signalbreite auf eine scharfe Grenzfläche hindeutet, wohingegen ein sehr breites Maximum des Li eine Verteilung von Lithium über die gesamte Alq<sub>3</sub>-Schicht suggeriert. Das Fluor scheint an der Grenzfläche fest gebunden und das Lithium ungebonden in der Schicht verteilt zu sein. Da es sich bei Lithium jedoch um ein sehr kleines und somit bewegliches Atom handelt, kann eine Vorwärtsimplantation durch den Beschuss mit den Primärionen während der Tiefenprofilmessung nicht ausgeschlossen werden. Um sicher zu stellen, dass es sich bei dem Li-Signal nicht um ein Messartefakt handelt, wurde eine SIMS-Messung an einem weiteren Schichtaufbau durchgeführt. Ziel dabei war es, die Dampfreihefolge, d.h. LiF auf Alq<sub>3</sub> und abschließend Al einzuhalten, das Bauteil jedoch von der Alq<sub>3</sub> Seite aus zu untersuchen. Dazu diente folgende Schichtfolge als Grundlage: Glas/ Alq<sub>3</sub>\*/ Al\*/ Alq<sub>3</sub>/ LiF/ Al. Aufgrund der relativ schlechten Haftung des Al\* auf Alq<sub>3</sub>\* konnten die obersten Schichten auf ein Klebeband übertragen werden, so dass damit die Schichtfolge: Klebeband/ Al/ LiF/ Alq<sub>3</sub>/ Al\* erzeugt wurde (vgl. Abb. 9.5). Die zuerst aufgedampfte Alq<sub>3</sub>\*-Schicht blieb dabei vollständig auf dem Glassubstrat zurück. In Abbildung 9.4 ist die SIMS-Messung an dieser Schichtfolge dargestellt, wobei der Primärionenstrahl auf die Al\*-Schicht gerichtet wurde. Zur besseren Übersicht wurde zusätzlich das  $^{27}\text{Al}$ -Signal eingetragen. Hier ist deutlich zu erkennen, dass das Maximum des Li-Signals ungefähr 150s vor dem des F erscheint. Die Tatsache, dass in dieser Messung, im Gegensatz zur oben gezeigten, erst das Li Maximum erscheint, bestätigt die Annahme einer lokalen



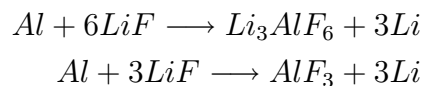
**Abbildung 9.5:** Tiefenprofilanalyse mit der Methode der Sekundärionenmassenspektroskopie. Der schematische Aufbau der untersuchten Schichtfolge, die Trennung der Schichten und die Sputter-Richtung sind ebenfalls dargestellt.

Separation des Li vom F durch Diffusion des Li in die Alq<sub>3</sub>-Schicht. Fluor scheint hingegen an der Grenzfläche lokalisiert zu sein, was für eine chemische Bindung mit dem Al spricht.

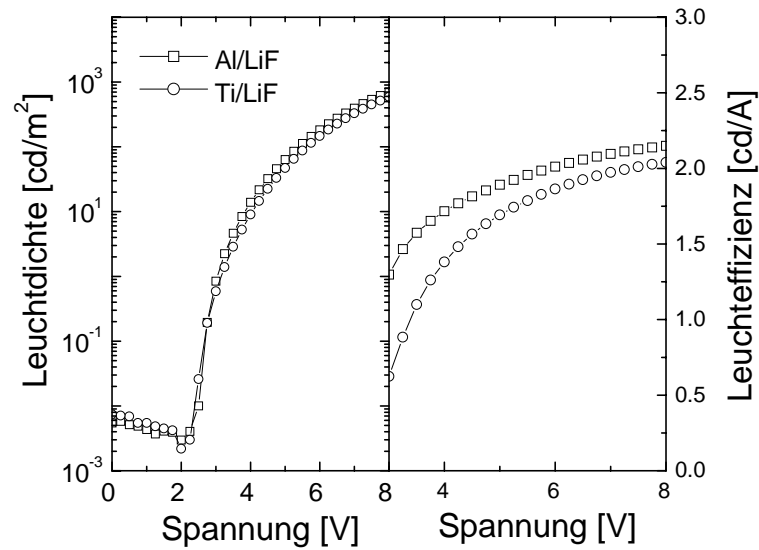
### 9.3 Thermodynamische Überlegungen

Um eine Abschätzung hinsichtlich der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit einer Zersetzung des LiF durch die Deposition von Al durchzuführen, wurde die freie Gibbs'sche Enthalpie ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) einfacher möglicher Reaktionsprodukte berechnet. Dazu wurde eine Verdampfungstemperatur von 900° C und ein Basisdruck von  $10^{-6}$  mbar für Al angenommen. Temperaturabhängigkeiten der Standard-Reaktionsenthalpie ( $\Delta H$ ) und der Entropie ( $\Delta S$ ) blieben jedoch unberücksichtigt. Die verwendeten thermodynamischen Daten stammen aus der Internetdatenbank des National Institute of Standards und sind in Anhang C detailliert aufgeführt.

Reaktionen wie z.B. :

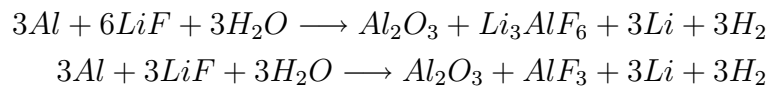


sind als unwahrscheinlich anzusehen, da  $\Delta G$  Werte von einigen hundert kJ/mol annimmt. Wird zur Abschätzung ein Kammerdruck von  $10^{-6}$  mbar berücksichtigt, muss ein nicht vernachlässigbarer Anteil von Wasser in der Vakuumkammer in die Rechnung einbezogen werden. Nimmt man daher an, dass die LiF Oberfläche mit diesen H<sub>2</sub>O Molekülen



**Abbildung 9.6:** Vergleich zweier Leuchtdichte-Spannungs- und Leuchteffizienz-Spannungskennlinien. Die OLEDs bestehen aus einer Schichtfolge ITO/  $\alpha$ -NPD/  $\text{Alq}_3$  und entweder einer Al-LiF oder Ti-LiF Kathode.

bedeckt ist, könnten diese eine Zersetzung des LiF durch Al begünstigen. Beispielfhaft können folgende Reaktionsgleichungen aufgestellt werden:



Beide Reaktionen liefern eine negative freie Enthalpie von etwa  $\Delta G < -700 \text{ kJ/mol}$  und sollten somit thermodynamisch möglich sein. Entscheidend sind hierbei die niedrigen Standard Reaktionsenthalpien ( $\Delta H$ ) zur Bildung der Edukte wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Diese Reaktionsgleichungen sollen nur als Beispiele angesehen werden, da die Bildung von komplexen Molekülen bzw. Verbindungen an einer solchen Grenzfläche wahrscheinlicher ist. Hierbei könnte es sich um Verbindungen, wie  $\text{Li}_x\text{AlF}_y(\text{OH})_z$ ,  $\text{AlF}_2\text{OH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlF}_3$  oder ähnliche handeln. Anzumerken bleibt, dass die Affinität von  $\text{Alq}_3$  zu Li nicht berücksichtigt wurde und eine Reaktion thermodynamisch zusätzlich begünstigen könnte. Unter der Annahme, dass es zu einer solchen Reaktion kommt, ist das Vorliegen von freiem metallischem Lithium unwahrscheinlich, vielmehr ist eine Bildung eines  $[\text{Li-Alq}_3]$  Komplexes denkbar. Dies würde einer Schichtstruktur  $\text{Al}/(\text{Li dotiertes Alq}_3)/\text{Alq}_3$ , wie von Kido et. al beschrieben [Kid98] sehr nahe kommen und die sehr ähnlichen Injektionseigenschaften erklären.

## 9.4 Einfluss der Reaktivität des Kathodematerials

Um die Hypothese des nötigen reaktiven Kathodenmaterials zur Zersetzung des LiF weiter zu bestätigen, wurden zwei unterschiedliche OLEDs hergestellt. Als Alternative



zu Al-LiF wurde eine Titan (Ti)-LiF Kathode verwendet, da sich Titan durch eine ähnlich hohe Reaktivität wie Al auszeichnet. Es handelt sich hierbei um OLEDs mit jeweils einer Lochleitschicht aus  $\alpha$ -NPD (50 nm) und einer Alq<sub>3</sub>-Schicht (50 nm). Es werden sowohl sehr ähnliche Leuchtdichten von etwa 1000 cd/m<sup>2</sup> bei 8 V, als auch Leuchteffizienzen um 2 cd/A erreicht (vgl Abb. 9.6). Die Unterschiede im Lumineszenzverhalten könnten allein in der geänderten Reflektivität der Ti-Kathode im Gegensatz zur Al-Kathode begründet sein, die einen nicht zu vernachlässigen Anteil zur Lichtauskoppeleffizienz der OLEDs beitragen.

## 9.5 Zusammenfassung

Das Ziel, ein Verständnis für den Injektionsmechanismus für Elektronen durch eine Al-LiF-Alq<sub>3</sub> Grenzfläche zu erreichen, war Gegenstand dieses Kapitels.

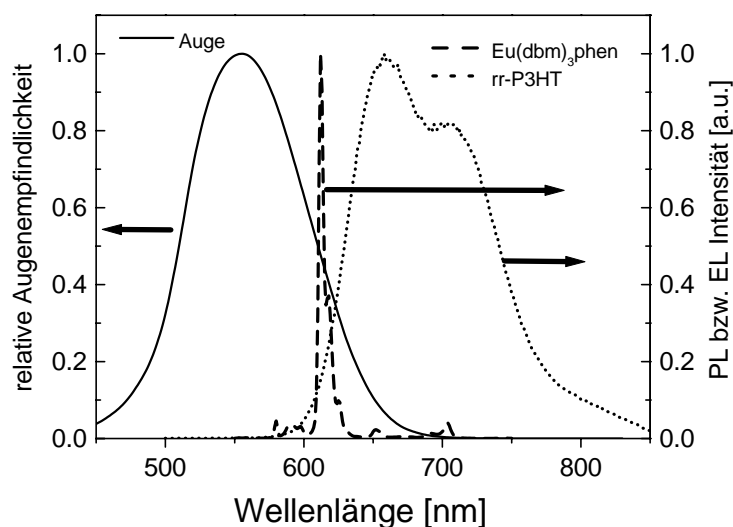
Durch Strom-Spannungskennlinien konnte eindeutig gezeigt werden, dass die Präparationsreihenfolge für diese Schichtsysteme einen erheblichen Einfluss auf die Elektroneninjektion hat. Dabei zeigt nur LiF auf Alq<sub>3</sub> und abschließend Al eine sehr gute Elektroneninjektion, im besonderen bei sehr kleinen Spannungen. Die Reaktivität des gasförmigen Aluminiums lässt sich als überaus wichtig für eine Reaktion mit LiF vermuten. Bestätigt werden konnte dies durch die Substitution von Al durch Ag. Eine Ag-Elektrode zeigte in Kombination mit LiF und Alq<sub>3</sub> nur sehr schlechte Elektroneninjektionseigenschaften. Eine Tiefenprofilanalyse mit Hilfe der Methode der Sekundärionenmassenspektroskopie deutet stark auf eine lokale Separation des Lithiums und des Fluors initiiert durch Aluminium hin. Einfache thermodynamische Rechnungen unterstützen die Möglichkeit einer Zersetzung des LiF durch Al bei Vorhandensein von H<sub>2</sub>O. OLEDs mit Ti-LiF statt Al-LiF-Elektrode zeigten sehr ähnlichen I-U-L Charakteristiken, was auf eine ähnliche Reaktivität der beiden Elektrodenmaterialien zurückzuführen ist.

Neuste Veröffentlichungen bestätigen den Einfluss des reaktiven Metalls in Verbindung mit LiF. Es konnte gezeigt werden, dass Effizienzsteigerungen möglich sind, wenn auf die LiF Zwischenschicht erst Ca und dann Al aufgebracht werden [Bro01]. Das Ca sollte sich aufgrund der höheren Reaktivität als noch effektiver in der Zersetzung des LiF erweisen. Das Dissoziationsmodell wird in der Literatur noch kontrovers diskutiert. So zeigen SIMS Messungen an Al-LiF/ Polymer Schichtsystemen keine Zersetzung des LiF [Gen02]. Hierbei wurde nur eine direkte Aufklärung einer AlF<sub>3</sub> Bildung untersucht. Für das Dissoziationsmodell hingegen sprechen Messungen mit Elektronen-Energie-Verlustsspektroskopie [Hun02] und Molekülorbitalrechnungen [Zha02]. Die Dissoziation wird dabei als theoretisch sehr wahrscheinlich beschrieben und eine hohe Affinität des Li zum Alq<sub>3</sub> postuliert. Eine komplette Aufklärung des Injektionsmechanismus konnte noch nicht durchgeführt werden. Es kann jedoch eine durch diesen Dotierungsmechanismus bedingte Erzeugung von Zuständen vermuten werden, so dass eine „treppenartige“ Injektion (tandem injection) über diesen neu gebildeten Komplex in das Alq<sub>3</sub> Volumen gelingt, wie von Arkhipov und Bäessler beschrieben wurde [Ark00].

# Kapitel 10

## Untersuchungen zur Elektrolumineszenz

Die Steuerung der Emissionsfarbe spielt neben dem Ladungsträgertransport und der Ladungsträgerinjektion besonders im Bereich der OLEDs eine entscheidende Rolle. Im Hinblick auf die Realisierung von Vollfarbdisplays ist die Darstellung der Farbe Rot mit besonderen Schwierigkeiten verbunden. Das menschliche Auge ist, wie in Kapitel 4.1.4 beschrieben, besonders für die Emission im grünen Spektralbereich empfindlich. Die Problematik der Erzeugung einer gesättigten roten Farbe lässt sich leicht mit Hilfe der Elektrolumineszenz der in Kapitel 8.1.1 vorgestellten rr-P3HT Diode erläutern. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 10.1 die relative Empfindlichkeit des menschlichen Auges bei Tageslicht im Vergleich zu der Elektrolumineszenz der rr-P3HT Diode dargestellt. Diese Diode leuchtet in einem gesättigtem Rot, wobei das Emissionsspektrum eine für organische Verbindungen typische Halbwertsbreite von etwa 100 nm aufweist. Diese Halbwertsbreite macht das Herstellen einer effizienten roten Diode überaus schwierig, da der gesamte Infrarotanteil der Emission durch das menschliche Auge nicht mehr wahrgenommen werden kann. Ein Emitttermaterial, dessen Emissionsmaximum in Richtung kürzerer Wellenlängen verschoben ist, wirkt jedoch aufgrund der typisch breiten Emissionsbande meist orange. Eine Möglichkeit, dies zu umgehen, ist das Verwenden einer Verbindung, die eine scharfe Emissionslinie im roten Spektralbereich aufweist. Ein organischer Europium ( $\text{Eu}^{3+}$ )-Komplex bietet sich für eine solche Anwendung an, da sich die  $\text{Eu}^{3+}$ -Emission in Leuchtstoffanwendungen für Lampen oder für die Kathodolumineszenz als roter Farbgeber etabliert hat [Bla94]. In der Literatur konnte bereits die Einsatzfähigkeit verschiedener Europiumverbindungen in OLEDs aus funktionellen Molekülen und Polymeren demonstriert werden [Kid91, Kid94, Tsu94, Cam96, McG99, Zha99, Pyo00, Ada00, Lia00, Zhu00, Zha00, Ohm01, Sun02]. Leuchtdichten um  $400 \text{ cd/m}^2$  bei einer angelegten Spannung von etwa 15 V wurden für OLEDs mit einem Europium-phenantrolin Komplex berichtet [Kid94, Lia00]. Die höchste Leuchtdichte von etwa  $1670 \text{ cd/m}^2$  wurde bei 13,6 V durch Verwendung eines Europium-dipyridophenazin Komplex erreicht [Sun02]. Der Lumineszenzmechanismus dieser Moleküle wird durch eine Energieabsorption des organischen Liganden, einer nachfolgenden Interkombination („intersystem-crossing“) in einen Triplettzustand und schließlich einem Energieübertrag auf das  $\text{Eu}^{3+}$  beschrieben. Um eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute zu erzeugen, muss ein effek-



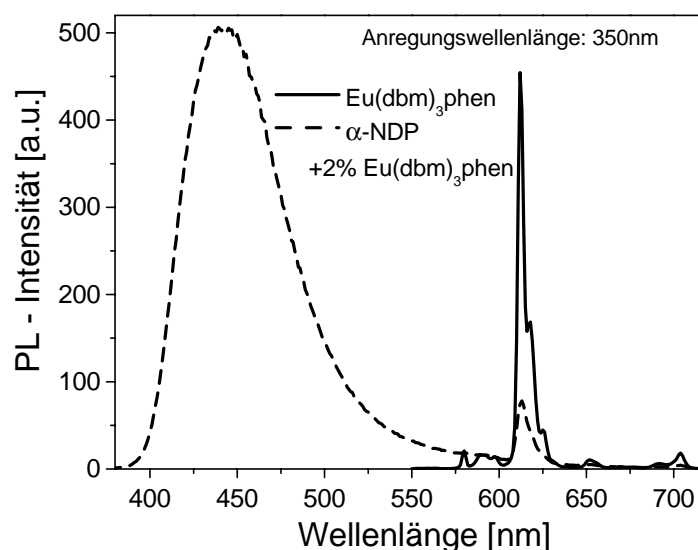
**Abbildung 10.1:** Relative Augenempfindlichkeit, sowie das normierte Photolumineszenzspektrum von  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  und das normierte Elektrolumineszenzspektrum von rr-P3HT.

tiver Energietransfer des organischen Liganden zum  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion stattfinden. Eine fehlende Inversionssymmetrie des Ligandenfeldes im Bezug auf das  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion ist ebenfalls notwendig, da der für die rote Emission genutzte  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  Übergang des  $\text{Eu}^{3+}$  Ions strenggenommen paritätsverboten ist und nur durch einen Symmetriebrech als schwacher optischer Dipolübergang erlaubt wird. Der Europium-Komplex Tris(dibenzoylmethan)monophenanthrolin-Europium(III) ( $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$ ) zeigt diesen typischen Dipolübergang des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions, dessen Photolumineszenzspektrum ebenfalls in Abbildung 10.1 dargestellt ist. Eine scharfe Emissionsbande bei 613 nm ist zu erkennen, die sich für eine Implementierung in eine OLED hervorragend eignen sollte. Am Beispiel dieses Europium-Komplexes soll die Steuerung und der Mechanismus der Emission in einer OLED untersucht werden.

Mit Hilfe des Eu-Komplexes sollten bei gleicher Quanteneffizienz aufgrund der schmalen Emissionsbande wesentlich höhere Leuchtdichten erzielt werden können als mit Hilfe der breitbandigen rr-P3HT Emission. Eine effiziente rot leuchtende OLED basierend auf diesem  $\text{Eu}^{3+}$ -Komplex muss dabei zwei Kriterien erfüllen:

1. der Eu-Komplex muss eine möglichst hohe Fluoreszenzquantenausbeute aufweisen und
2. der Eu-Komplex muss in eine OLED in einer Weise integriert werden, dass eine möglichst hohe Elektrolumineszenz erzeugt wird.

Um eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute zu erhalten, muss die Molekülstruktur einen effektiven Energietransfer des organischen Liganden zum  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion erlauben. Dies kann jedoch nur durch die Synthese geeigneter Komplexe erzielt werden. Da in dieser Studie



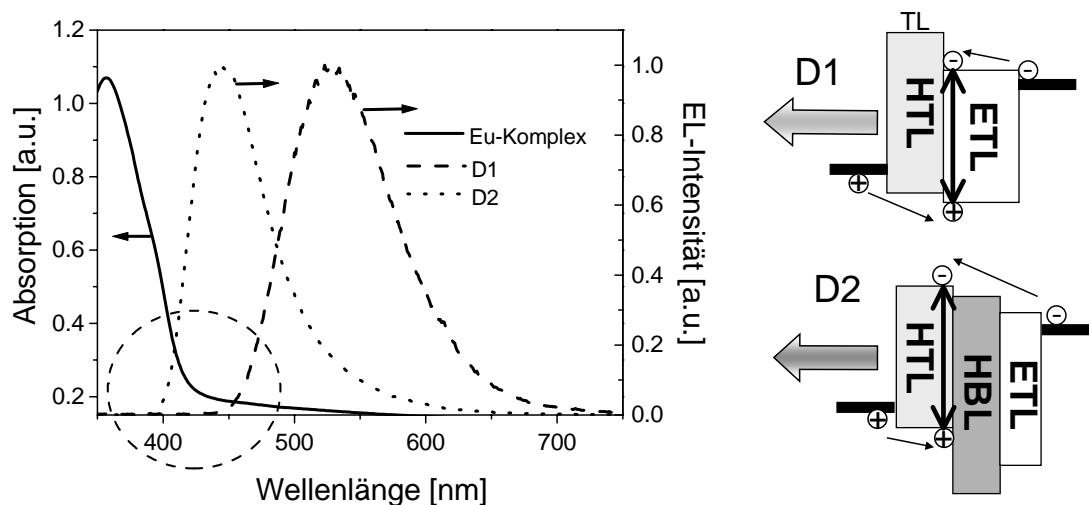
**Abbildung 10.2:** Dargestellt sind die Photolumineszenzspektren einer  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  Schicht und einer mit  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  dotierten  $\alpha\text{-NPD}$  Schicht.

der Eu-Komplex als gegeben angesehen werden muss, soll in diesem Kapitel das Kriterium (2), d.h. die effektive Integration des  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  in eine OLED Struktur, im Zentrum der Untersuchungen stehen. Ein solcher Komplex kann dotiert oder als reine Emissionsschicht in eine OLED integriert werden, wobei die in Kapitel 3.3.2 vorgestellten Energie- oder Ladungstransfermechanismen berücksichtigt werden müssen.

$\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  wurde erstmals für den Einsatz in OLEDs von McGehee et al. [McG99] in einem Polymerblend mit CN-PPP (poly(2-[6-Cyano-6-methyl-heptyloxy]-1,4-phenylen)) optisch und elektrisch charakterisiert. Hierbei wurde eine Fluoreszenzquanteneffizienz von 23% bestimmt, jedoch über erzielte Leuchtdichten keine Aussage gemacht. Der Mechanismus des Energieübertrags von CN-PPP auf  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  konnte ebenfalls nicht geklärt werden. Die Bildung einer Haftstelle und deren möglicher Einfluss auf den Ladungstransport wurden diskutiert.

## 10.1 Optische Experimente an $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$

Um zu gewährleisten, dass sich der Eu-Komplex während des notwendigen Verdampfungsprozesses nicht zersetzt und dabei seine optischen Eigenschaften verliert, wurde zunächst eine 50 nm dicke Schicht auf ein Quarzglassubstrat aufgedampft und deren optische Eigenschaften charakterisiert. In Abbildung 10.2 ist ein PL-Spektrum der Schicht unter Anregung bei 350 nm dargestellt. Neben der scharfen Emissionsbande bei 613 nm sind auch weitere Übergänge der  $\text{Eu}^{3+}$ -Emission wie die  $5^D_0 \rightarrow ^7F_1$  magnetische Dipolemission bei 595 nm zu erkennen. Die Fluoreszenzlebensdauer bei Anregung von 350 nm und einer Emissionswellenlänge von 613 nm wurde zu 0,3 ms bestimmt und ist damit geringer als die in der Literatur berichtete Lebensdauer von 0,54 ms [McG99]. Die Gründe



**Abbildung 10.3:** Elektrolumineszenzspektren zweier OLEDs mit  $\text{Alq}_3$  und  $\alpha\text{-NPD}$  als Emittiermaterialien sowie das Absorptionsspektrum von  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$ . Zusätzlich sind die schematischen Aufbauten der OLEDs mit Kennzeichnung der Emissionszone abgebildet.

dafür können die Synthesereinheit des Komplexes, die Morphologie oder die Kristallinität der Schicht sein.

Wird ein Standardlochleiter, in diesem Fall  $\alpha\text{-NPD}$ , mit 2% dieses Eu-Komplexes dotiert, ergibt sich das Emissionsspektrum, das ebenfalls in Abbildung 10.1 dargestellt ist. Das Spektrum ist dominiert von einer breiten Emissionsbande um 450 nm, die von der  $\alpha\text{-NPD}$  Emission herrührt. Es ist nur eine schwache  $\text{Eu}^{3+}$ -Emission zu beobachten. Bei der  $\text{Eu}^{3+}$ -Emission kann jedoch nicht zwischen einem Energieübertrag des Wirts ( $\alpha\text{-NPD}$ ) und einer direkten Anregung des  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  differenziert werden. Die Flächenverhältnisse der Emissionsbanden spiegeln dabei mit etwa 98/2 die Konzentrationsverhältnisse der Schicht wider. Unter Annahme etwa gleicher Quanteneffizienzen und Absorptionskoeffizienten für Wirt und Gast ist eine direkte Anregung des Eu-Komplexes als wahrscheinlich anzunehmen, ein Energieübertrag dagegen nicht.

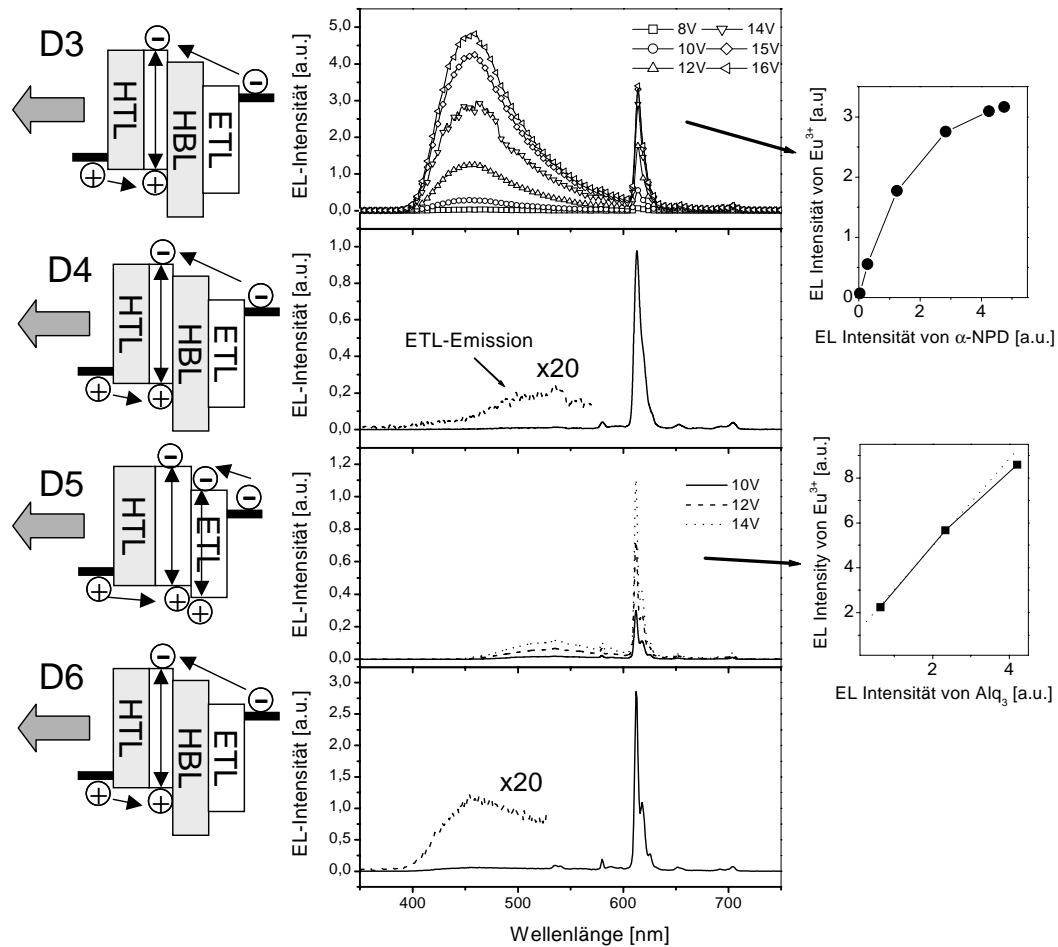
## 10.2 Elektro-optische Experimente bei Integration von $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$

Die Möglichkeit eines Energieübertrags von Standard-Transportmaterialien wie  $\text{Alq}_3$  und  $\alpha\text{-NPD}$  auf  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  kann getestet werden, indem der spektrale Überlapp der Elektrolumineszenzspektren dieser Materialien mit der Absorption des  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  verglichen wird. Dazu wurde eine grün (D1) und eine blau (D2) leuchtende OLED hergestellt. Der genaue Schichtaufbau dieser und der nachfolgenden OLEDs ist in Tabelle 10.1 zusam-

**Tabelle 10.1:** Schichtfolge, Bauteildicke und Emissionsfarbe der OLEDs (D1) bis (D6).

OLED (Farbe)	CuPc [nm]	$\alpha$ -NPD [nm]	EML [nm]	BCP [nm]	Alq <sub>3</sub> [nm]	Gesamtdicke [nm]
D1 (grün)		50			50	100
D2 (blau)	5	50		15	30	100
D3 (blau-rot)	5	35	45 3,5% Eu(dbm) <sub>3</sub> phen in $\alpha$ -NPD	15	30	130
D4 (rot)	5	35	20 Eu(dbm) <sub>3</sub> phen	15	25	100
D5 (orange)	5	35	20 Eu(dbm) <sub>3</sub> phen		40	100
D6 (rot)	5	35	10	15	25	90

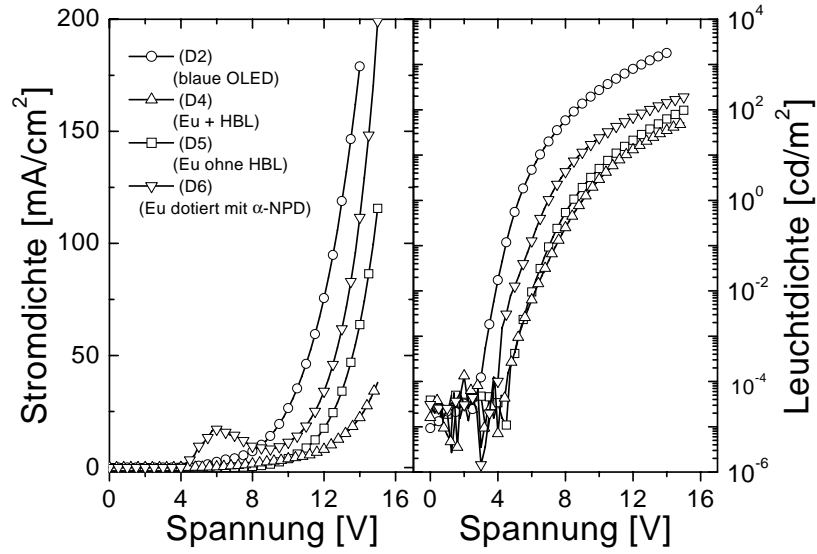
mengefasst. Als Elektrodenmaterialien wurden in allen Fällen eine ITO-Anode und eine Al-LiF-Kathode verwendet. (D1) entspricht dabei der Zweischichtkonfiguration, die bereits in Kapitel 9 vorgestellt wurde. Das  $\alpha$ -NPD fungiert als Lochtransportschicht (HTL) und das Alq<sub>3</sub> sowohl als Elektronentransportschicht (ETL) als auch als Emissionsschicht (EML). Zu einer Emission aus der Alq<sub>3</sub> Schicht kommt es, da die Energiebarriere für Elektronen aus dem Alq<sub>3</sub> an der Grenzfläche zum  $\alpha$ -NPD höher ist, als die Barriere für Löcher aus dem  $\alpha$ -NPD in das Alq<sub>3</sub>. Die OLED (D2) wurde nach einem von Kijima et al. [Kij99] veröffentlichtem Konzept hergestellt. Dabei wird die Rekombinationszone durch das Einbringen eines Lochblockmaterials (HBL) zwischen der  $\alpha$ -NPD Schicht und der Alq<sub>3</sub> Schicht in das  $\alpha$ -NPD verlagert. Infolge dessen kommt es zu einer blauen Emission des  $\alpha$ -NPDs (vgl. Abb. 10.3). Als HBL dient hierbei Bathocuproin (BCP), das durch sein tief liegendes HOMO Löcher an der Grenzfläche  $\alpha$ -NPD/ BCP aufstaut. Elektronen können durch die günstige energetische Lage des BCP-LUMO-Niveaus vom Alq<sub>3</sub> leicht in das  $\alpha$ -NPD gelangen und dort rekombinieren. In (D2) wurde zusätzlich eine CuPc-Schicht integriert, um die Injektion von Löchern zu begünstigen. In Abbildung 10.3 sind die Elektrolumineszenzspektren der OLEDs (D1) und (D2) und das Absorptionsspektrum der zuvor beschriebenen Eu(dbm)<sub>3</sub>phen Schicht abgebildet. (D1) zeigt, wie erwartet, die gelbgrüne Emission des Alq<sub>3</sub> und (D2) die blaue Emission des  $\alpha$ -NPDs. Der geringe spektrale Überlapp zwischen den Emissionsspektren und der Absorption des Eu-Komplexes lässt sowohl für (D1) als auch für (D2) einen nur sehr ineffizienten Förstertransfer auf den Eu-Komplex erwarten. In diesem Zusammenhang scheint sich die zuvor



**Abbildung 10.4:** Elektrolumineszenzspektren der OLEDs (D3), (D4), (D5) und (D6) sowie die schematischen Diodenaufbauten inklusive Rekombinationszone. Zusätzlich sind die relativen Emissionsintensitäten für die OLEDs (D3) und (D5) gesondert dargestellt.

vermutete Annahme einer Eigenanregung des Dopanten bei den PL-Untersuchungen zu bestätigen (vgl. Abb. 10.2).

Dennoch besteht die Möglichkeit, dass der Eu-Komplex als Dotierung in einer  $\alpha\text{-NPD}$  Matrix eine effektive Ladungsträgerhaftstelle bildet und so im elektrischen Betrieb der OLED zu einer roten Lichtemission führt. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde eine OLED (D3) hergestellt, die im Aufbau (D2) ähnelt. Anstatt einer reinen  $\alpha\text{-NPD}$  Schicht wurde in diesem Fall eine mit 3,5%  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  dotierte  $\alpha\text{-NPD}$  Schicht verwendet (vgl. Tabelle 10.1). Die Elektrolumineszenzspektren dieser OLED für verschiedene Betriebsspannungen weisen sowohl die  $\text{Eu}^{3+}$ -Emission bei 613 nm als auch die  $\alpha\text{-NPD}$  Emission um 450 nm auf (vgl. Abb. 10.4). Bei dem Vergleich der Emissionsintensitäten ist für hohe Spannungen deutlich eine Sättigung der Europiumemission zu erkennen. Zur besseren Veranschaulichung ist in Abbildung 10.4 zusätzlich die  $\text{Eu}^{3+}$ -Emissionsintensität gegen die  $\alpha\text{-NPD}$ -Emissionsintensität aufgetragen. Die relativ star-



**Abbildung 10.5:** Strom-Spannungs- sowie Leuchtdichte-Spannungskennlinien der OLEDs (D2), (D4), (D5) und (D6).

ke Anregung des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions, besonders bei kleinen Spannungen, kann nicht durch einen Förstertransfer erklärt werden und sollte durch Einfangen von Ladungsträgern auf dem Eu-Komplex bedingt sein. Durch eine Coulombsche Wechselwirkung zieht dieser dann einen gegenpoligen Ladungsträger an und zwingt ihn dort zur Rekombination. Da die HOMO/ LUMO Werte des Eu-Komplexes unbekannt sind, lässt sich die Polarität dieser möglichen Haftstelle nicht abschätzen. Die beobachtete Sättigung der  $\text{Eu}^{3+}$ -Emission kann als generelles Problem bei Nutzung von Eu-Komplexen angesehen werden. Der für die scharfe Emissionsbande bei 613 nm verantwortliche Übergang ist ein reiner  $4f \rightarrow 4f$  Übergang und im freien Europium aufgrund der Auswahlregeln streng verboten. Dieser Übergang wird nur in einer Umgebung erlaubt, die die Inversionssymmetrie am Ort des Europiums bricht. Ein solcher Übergang zeigt deswegen eine lange Lebensdauer des angeregten  $^5\text{D}_0$  Zustandes, die sich bis in den Millisekundenbereich ausdehnen kann. Aufgrund dieser langen Lebensdauer können die  $^5\text{D}_0$  Zustände schnell gefüllt und nur langsam wieder entleert werden. In der folgenden kurzen Rechnung soll gezeigt werden, dass diese Sättigung der  $\text{Eu}^{3+}$ -Emission in (D3) möglich ist. Aus der Dotierkonzentration von  $3,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$  und der Schichtdicke von 45 nm ergibt sich eine Flächendichte  $n$  der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen in der HTL von etwa  $n = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Bei einer Lebensdauer des angeregten Zustandes von  $\tau = 0,3 \text{ ms}$  kann die maximale Stromdichte  $j$ , bei der alle  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen angeregt sind, wie folgt abgeschätzt werden:

$$j = \frac{en}{\tau} = 53 \text{ mA/cm}^2 \quad (10.1)$$



Eine solche Stromdichte wird in dieser OLED (D3) bei einer Spannung über 12 V erreicht und erklärt das Sättigungsverhalten, das in Abbildung 10.4 gezeigt ist.

Das beobachtete Problem der Sättigung bei hohen Spannungen lässt sich durch die Erhöhung der  $\text{Eu}^{3+}$ -Konzentration beheben. Da  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  kein Konzentrationsquenching zeigt [McG99], sollte der Eu-Komplex auch als reine Emissionsschicht zwischen HTL und HBL eingebracht werden können. In Abbildung 10.4 ist das EL-Spektrum einer solchen OLED (D4) dargestellt. Bei einer Betriebsspannung von bis zu gemessenen 15 V zeigt dieses Bauelement nahezu ausschließlich die  $\text{Eu}^{3+}$ -Emission. Der Rekombinationsprozess findet hauptsächlich in der  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  Schicht statt und führt zu einer spannungsunabhängigen roten Emission. Mit einer Flächendichte der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen in der EML von etwa  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  sollte die Sättigungsstromdichte im Bereich von  $1 \text{ A/cm}^2$  liegen, die jedoch während des Betriebes nicht erreicht werden konnte. Bei genauer Analyse des Emissionsspektrums ist immer noch eine minimale  $\text{Alq}_3$  Emission durch Hochskalieren des Spektrums zu beobachten. Es ist folglich einigen wenigen Löcher möglich, in die  $\text{Alq}_3$  Schicht zu gelangen und dort zu rekombinieren. OLED (D4) zeigt zwar eine spektral nahezu reine  $\text{Eu}^{3+}$  Emission, aber erreicht bei einer Spannung von 15 V lediglich niedrige Leuchtdichten um  $50 \text{ cd/m}^2$ .

Um die Wirkung des HBL zu demonstrieren und auszuschließen, dass die Fokussierung der Ladungsträgerrekombination auf die  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  Schicht bei (D4) lediglich durch die hohen Konzentration des Eu-Komplexes erreicht wurde, wurde eine weitere OLED (D5) ohne lochblockierende BCP-Schicht untersucht. Abbildung 10.4 zeigt, dass zusätzlich eine deutliche  $\text{Alq}_3$  Emission auftritt, aber nur eine geringe spannungsabhängige Sättigung des  $\text{Eu}^{3+}$  zu beobachten ist (vgl. Abb. 10.4). Die  $\text{Alq}_3$  Emissionsintensitäten steigen nahezu proportional mit der  $\text{Eu}^{3+}$ -Emissionsintensität an. Die HBL Schicht ist verantwortlich für eine hohe Lochkonzentration in der  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  Schicht, da ohne diese Schicht offensichtlich viele Löcher in das  $\text{Alq}_3$  gelangen können. Dieses deutet an, dass es zu keinem effektiven Locheinfang in der  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  Schicht kommt. Somit ist die Funktion des  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  als effiziente Lochfalle eher unwahrscheinlich.

Mit OLED (D4) konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, eine rein rote Emission zu erzeugen. Allerdings konnte dabei nur eine geringe Leuchtdichte von  $50 \text{ cd/m}^2$  erzielt werden. Der Vergleich zur blau leuchtenden OLED (D2) lässt den Schluss zu, dass die Leuchtdichte von (D4) gesteigert werden könnte, wenn die Injektion von Elektronen oder Löchern in die  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  Schicht verbessert wird. Diese Tatsache lässt sich ebenso aus den I-U-L Kennlinien dieses Bauelementes (vgl. Abb. 10.5) ableiten. Die beobachtete Schwellspannungen der Elektrolumineszenz für OLEDs mit einer  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  Schicht ist mit 5 V relativ hoch und lässt für mindestens eine Ladungsträgersorte eine hohe Barriere in der Eu-Schicht vermuten.

Durch Analyse der Emissionseigenschaften der OLEDs (D1) und (D5) kann geschlossen werden, an welcher Grenzfläche die Energiebarriere zu erwarten ist. (D1) zeigt eine reine  $\text{Alq}_3$  Emission, was eine kleine Grenzflächenbarriere zwischen dem  $\alpha\text{-NPD}$  und dem  $\text{Alq}_3$  für Löcher und eine größere für Elektronen voraussetzt. In (D5) hingegen ist neben der  $\text{Eu}^{3+}$  Emission auch eine  $\text{Alq}_3$  Emission zu beobachten. Folglich scheint eine kleinere Barriere für den Übertritt von Elektronen aus dem  $\text{Alq}_3$  in das  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  als für den Übertritt in das  $\alpha\text{-NPD}$  im Fall von (D1) vorhanden zu sein.

Unter der Annahme, dass die HBL Schicht in (D2) und (D4) die gleiche Barriere für

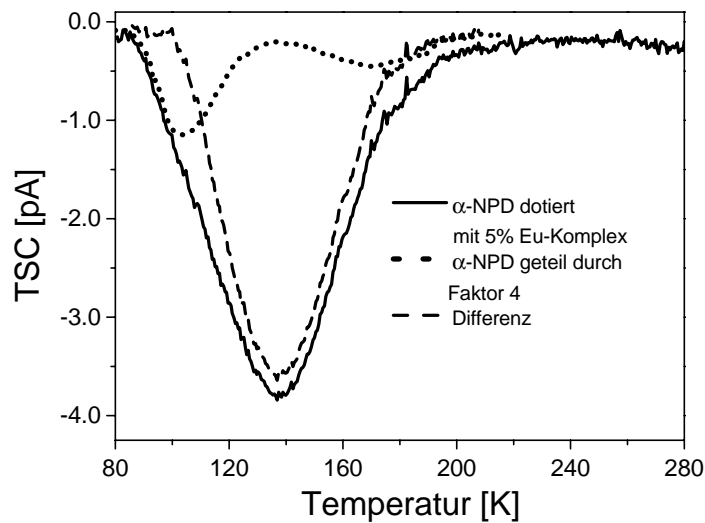
Elektronen erzeugt, lässt sich schließen, dass die Barriere für eine Elektroneninjektion in das  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  über eine HBL (D4) verglichen mit der Injektion in das  $\alpha\text{-NPD}$  durch die HBL (D2) ebenfalls kleiner ist. Daraus lässt sich folgern, dass die dominierende Energiebarriere an der Grenzfläche zwischen  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  und  $\alpha\text{-NPD}$  für Löcher zu suchen ist. Bei diesen Überlegungen bleiben jedoch Effekte unberücksichtigt, die durch die Ladungsträgerbeweglichkeit hervorgerufen werden können.

Aufgrund der Annahme einer Barriere für Löcher an der  $\alpha\text{-NPD}$  /  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  Grenzfläche wurde eine OLED (D6) hergestellt, in der die  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  Schicht mit 20%  $\alpha\text{-NPD}$  gemischt wurde, um den Lochtransport in dieser Schicht zu verbessern. Die dazugehörige I-U-L- Kennlinie in Abbildung 10.5 zeigt, dass sich in dieser OLED die Schwellspannung für die Elektrolumineszenz im Vergleich zu (D4) und (D5) um 1 V absenkt. Eine nahezu reine rote Emission ist bei einer Betriebsspannung von 15 V zu beobachten (vgl. Abb. 10.4) und eine verbesserte Leuchtdichte von  $200 \text{ cd/m}^2$  wurde ebenfalls bei 15 V gemessen. Eine sehr kleine Restwahrscheinlichkeit der Rekombination auf dem  $\alpha\text{-NPD}$  zeigt sich bei Hochskalieren des Spektrums um den Faktor 20. Die Injektionsbarriere für Löcher scheint somit durch die mit 20%  $\alpha\text{-NPD}$  dotierte  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  Schicht verringert worden zu sein. Anscheinend kann die Grenzflächenbarriere für Löcher durch das Dotieren mit  $\alpha\text{-NPD}$  reduziert und neue Transportpfade in die  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  Schicht geschaffen werden. Eine effektivere Injektion von Löchern in die Eu-Schicht ist dadurch möglich. Anzumerken ist, dass sich (D6) durch eine geringere Schichtdicke auszeichnet und somit eine größere effektive Feldstärke in dieser OLED wirkt. Eine Auftragung der Leuchtdichte gegen das elektrische Feld kann jedoch nicht die Verschiebung der Einsatzspannung und die Erhöhung der Leuchtdichte als reinen Schichtdickeneffekt erklären.

Alle bisher gezeigten Ergebnisse deuten daraufhin, dass der Europium-Komplex aufgrund des fehlenden Energieüberlapps mit dem Absorptionsspektrum von  $\alpha\text{-NPD}$  keinen Energietransfer ermöglicht. Eine Haftstellenausbildung in einer  $\alpha\text{-NPD}$  Matrix lässt sich jedoch vermuten, was besonders durch die dominierende rote Emission bei kleinen Spannungen im Falle von (D3) verdeutlicht wird. Um diese Hypothese der Entstehung eines Haftstellenzustandes durch die Dotierung des  $\alpha\text{-NPD}$  mit  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  zu überprüfen, wurden Experimente mit der Methode der thermisch stimulierten Ströme durchgeführt.

### 10.3 Thermisch stimulierte Ströme

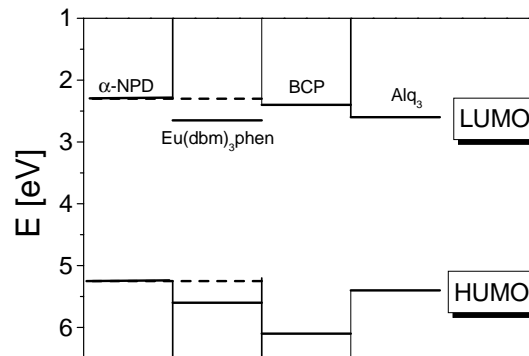
Eine organische Diode mit dem Schichtaufbau ITO/  $\alpha\text{-NPD}$  + 5%  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$ / Al wurde mit Hilfe der thermisch stimulierten Ströme auf Haftstellen untersucht. Eine Diode mit nur einer organischen Schicht wurde realisiert, um Grenzflächeneffekte und Effekte anderer organischer Halbleiterschichten auszuschließen. Zur Messung wurden die Haftstellen bei einer angelegten Spannung von 0,3 V optisch gefüllt. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 10.6 zu sehen. Zusätzlich zum Spektrum der dotierten  $\alpha\text{-NPD}$  Schicht ist ein Spektrum des reinen  $\alpha\text{-NPD}$  und ein Differenzspektrum abgebildet. Die dotierte und die undotierte Diode zeigen eindeutig verschiedene TSC-Spektren, so dass von der Erzeugung einer Haftstelle durch den Eu-Komplex ausgegangen werden kann. Wie schon in Experimente von von Malm [vMa02] gezeigt werden konnte,



**Abbildung 10.6:** TSC Spektrum einer mit 5%  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  dotierten  $\alpha$ -NPD Schicht. Zusätzlich ist das TSC Spektrum einer reinen  $\alpha$ -NPD, sowie ein Differenzspektrum eingefügt.

ist die Erzeugung einer diskreten Haftstelle durch eine molekulare Dotierung möglich. Im Fall einer Haftstellenbildung korreliert diese gut mit der Differenz der Energieniveaus zwischen Wirts- und Gastmolekülen. Schätzt man die Haftstellentiefe durch das Temperaturmaximum bei 140 K mit der Annahme einer diskreten Falle und unter Voraussetzung einer Kinetik 1. Ordnung ab, ergeben sich Werte zwischen 0,35-0,4 eV. Diese Haftstellentiefe sollte ein effektives Einfangen von Ladungsträgern ermöglichen und aufgrund dessen sollte bevorzugt die Rekombination auf dem Eu-Komplex stattfinden. Dies bestätigt ebenfalls die obige Annahme, dass die rote Emission in den OLEDs (D3) und (D6) durch einen Ladungstransfermechanismus und nicht durch einen Energietransfer begünstigt wird.

Da durch den optischen Ladevorgang vor Beginn der TSC-Messung sowohl Elektronen als auch Löcher erzeugt werden, kann aus dieser Messung nicht eindeutig die Polarität der Haftstelle bestimmt werden. Aufgrund der Überlegung im vorherigen Abschnitt sollte jedoch eine Elektronenfalle vorliegen. Ein abschließendes Energieniveaudiagramm der vorgestellten OLEDs mit  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  kann jedoch nicht dargestellt werden, da in der Literatur eine Vielzahl von unterschiedlichen HOMO/ LUMO Energien für  $\alpha$ -NPD, BCP und  $\text{Alq}_3$  publiziert wurden [vgl. Kapitel 5]. Schematisch sollte sich jedoch ein Energieniveauschema, wie in Abbildung 10.7 dargestellt, ergeben. Das LUMO und HOMO des  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  liegen niedriger als die entsprechenden Energieniveaus des  $\alpha$ -NPD, so dass sich im Fall einer Dotierung eine Elektronenfalle ausbildet.



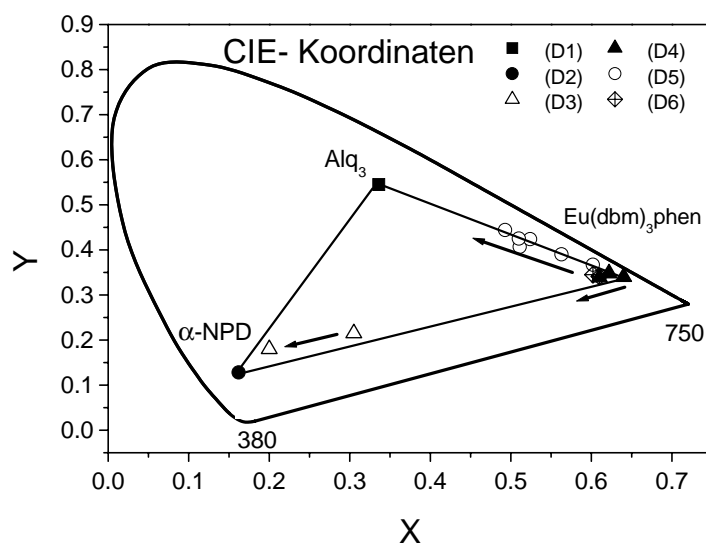
**Abbildung 10.7:** Schematisches Energieniveaudiagramm abgeleitet aus den Elektrolumineszenzspektren und der TSC Messung der untersuchten OLEDs.

## 10.4 CIE-Farbkoordinaten

Für die Anwendung der OLEDs in einem Display muss eine breite Palette an Emissionsfarben zur Verfügung stehen, die mit Hilfe der Normalfarbwerte des CIE-Farbkoordinatensystems klassifiziert werden können. Mit den gezeigten OLEDs konnte dies durch Steuerung der Rekombinationszone und damit der Emissionsfarbe mit einem relativ begrenzten Einsatz von Materialien realisiert werden. Wie in Abbildung 10.8 dargestellt, lassen sich mit den OLEDs (D1) bis (D6) Farben von tiefem Blau (D2) über Grün (D1) bis zu reinem Rot realisieren (D5 und D6). Ebenso ist das spannungsabhängige Verschieben der Farbkoordinaten, wie in den EL-Spektren in Abbildung 10.4 gezeigt, in Richtung der Farbkoordinaten des reinen  $\text{Alq}_3$  bzw.  $\alpha\text{-NPD}$  deutlich zu erkennen.

## 10.5 Zusammenfassung

Es konnte am Beispiel des  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  gezeigt werden, wie eine metallorganische Verbindung in einen OLED Aufbau trotz ineffizientem Energietransfermechanismus integriert werden kann. Eine geeignete Schichtreihenfolge in Bezug auf die energetischen Lagen der HOMO- bzw. LUMO-Niveaus und deren Transporteigenschaften erlaubt die gezielte Lenkung der Ladungsträger in eine bestimmte organische Schicht bzw. auf ein bestimmtes lumineszierendes Molekül, welches bei nicht konzeptionellem Vorgehen nicht oder nur wenig angeregt werden kann. Weiter konnte gezeigt werden, dass die Lumineszenzausbeute durch Dotierung des Eu-Komplexes mit dem benachbarten Transportmaterial erhöht werden kann. Es lässt sich eine Grenzfläche annehmen, die die effektive Energiebarriere für die Injektion von Löchern zu senken scheint. In diesem Zusammenhang ist an eine Ausbildung von Transportpfade auf Höhe der HOMOs der HTL denkbar, die die Löcher effizienter von der HTL zu den Eu-Komplexen leitet. Mit Hilfe der Methode der thermisch stimulierten Ströme konnte gezeigt werden, dass sich bei der Dotierung von  $\alpha\text{-NPD}$  mit  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  eine Haftstelle ausbildet, deren energetische



**Abbildung 10.8:** CIE-Koordinaten der untersuchten OLEDs und deren Spannungsabhängigkeit. Dabei deuten die Pfeilrichtungen die Verschiebung der CIE-Koordinaten bei Erhöhung der Spannung an.

Tiefe mit 0,35-0,4 eV abgeschätzt wurde. Durch Analyse der Lumineszenzspektren in Zusammenhang mit der OLED Schichtstruktur konnte auf einen Elektronenfalletyp geschlossen werden und somit ein tiefes Verständnis des Elektrolumineszenzmechanismus erreicht werden.

Die Optimierung der OLEDs in Bezug auf eine maximale Effizienz wurde nicht weitergehend untersucht. Es lässt sich vermuten, dass Verbesserungen durch Optimierung der Schichtdicken und Dotiergrade in der Leuchtdichte dieser OLED möglich sind.

# Kapitel 11

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden drei wichtige Aspekte für den Betrieb organischer Halbleiterbauelemente behandelt. Der Transport von Ladungsträgern, die Injektion in eine organische Halbleiterschicht sowie die Steuerbarkeit der Ladungsträger auf ein spezielles Lumineszenzmolekül oder in eine bevorzugte Elektrolumineszenz-Zone wurde an gezielt gewählten Materialien und Materialkombinationen untersucht.

### Ladungstransport

In Kapitel 8 wurden Untersuchungen zum Ladungsträgertransport in regioregularem Poly-3-hexylthiophen (rr-P3HT) vorgestellt. Dabei wurden Experimente sowohl an OLEDs als auch an OFETs durchgeführt. Im Besonderen sollten die zugänglichen Materialparameter ermittelt, verglichen und im Fall des OFETs die präparativen Einflüsse auf die Ladungsträgerbeweglichkeit der Funktionsschicht untersucht werden.

Zunächst konnte im Fall der OLEDs bei Nutzung einer ITO-Anode und einer Al-Kathode ein Stromspannungsverhalten gezeigt werden, das durch Raumladungseffekte gemäß der Theorie der raumladungsbegrenzten Ströme beschreibbar ist. Eine aufgrund der Strom-Spannungskennlinie vermutete tiefe Haftstelle konnte mit Hilfe der thermisch stimulierten Ströme nachgewiesen werden. Die experimentell gewonnenen Materialkenngrößen wurden genutzt, um die gemessene Kennlinie zu simulieren. Dabei wurde lediglich die statistische Besetzung der Haftstelle und eine durch die Kapazität begrenzte Ladungsmenge im Modell angenommen.

Wird rr-P3HT als Funktionsschicht in einem Bottom-Gate OFET genutzt, zeigt sich zunächst eine Feldeffektbeweglichkeit, die nur gering von der Beweglichkeit im raumladungsbegrenzten Fall der OLEDs abweicht, obwohl es sich bei der OLED um einen Transport der Ladungsträger durch das Volumen und bei einem OFET um einen grenzflächennahen Transport am Gateoxid handelt. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass einfache theoretische Modelle zur Beschreibung der Transistoreigenschaften nur als grobe Näherungen geeignet sind. Als Grund hierfür wurden starke Hystereseeffekte aufgezeigt, die auf Aufladungseffekte der Isolator/ Halbleitergrenzfläche oder auf Haftstellen in der Halbleiterschicht zurückgeführt wurden.

Eine Verbesserung der Ladungsträgerbeweglichkeit in einer OFET Konfiguration konnte durch mechanisches Reiben von dünnen rr-P3HT Schichten erreicht werden.

Polarisationsabhängige Transmissionsspektren zeigen in Kombination mit OFET Strom-Spannungskennlinien, dass im Fall der Orientierung des Polymerrückgrats in Ladungstransportrichtung eine Verbesserung der Feldeffektbeweglichkeit bis zu einem Faktor von acht erreicht werden kann. Als weitere Einflüsse auf den Ladungstransport wurden unterschiedliche Lösungsmitteltrocknungsgeschwindigkeiten, respektive unterschiedliche Schichtdicken des halbleitenden Polymers identifiziert. Photolumineszenzmessungen deuten dabei auf eine höhere Kristallinität bei niedrigerer Lösungsmitteltrocknungsgeschwindigkeit bzw. zunehmender Schichtendicken hin. Diese Vermutung ließ sich durch die entsprechend höheren Feldeffektbeweglichkeiten der OFETs bestätigen. Eine zusätzliche Steigerung der Ladungsträgerbeweglichkeit durch mechanisches Orientieren der Polymerketten war jedoch in diesem Fall nicht möglich, da unidirektionales Orientieren zu einer Verminderung der Kristallinität der Polymerschicht führt. Als Schlüssel zu hohen Feldeffektbeweglichkeiten konnte die Oberflächenbehandlung des Gate-Isolators identifiziert werden. Die Folge einer stark hydrophoben Oberfläche ist die Textur des Halbleiters in Form einer  $\pi$ - $\pi$  Stapelung in Ladungstransportrichtung senkrecht zur Isolatoroberfläche. Auf diese Weise vorbehandelte OFETs zeigten Feldeffektbeweglichkeiten um  $0,05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Auch bei den auf diese Weise optimierten OFETs zeigte sich keine Verbesserungsmöglichkeit durch mechanisches Orientieren. Röntgenographische Untersuchungen an entsprechend vorbehandelten Proben verdeutlichten, dass mechanisches Orientieren der Polymerketten zu einer Verminderung der Kristallinität führt und zudem die Textur der Halbleiterschicht, der die hohen Beweglichkeitswerte zugeschrieben werden, vermindert.

### Ladungsträgerinjektion

In Kapitel 9 wurde der Injektionsmechanismus für Elektronen von einer Al-LiF-Kathode in den organischen Elektronenleiter  $\text{Alq}_3$  untersucht. Durch die gemessenen Strom-Spannungskennlinien konnte eindeutig gezeigt werden, dass die Reihenfolge der verwendeten Schichtsysteme einen erheblichen Einfluss auf die Elektroneninjektion in den Halbleiter hat. Eine sehr gute Elektroneninjektion konnte nur für den Fall gezeigt werden, dass LiF auf  $\text{Alq}_3$  und abschließend Al aufgedampft wurde. Die Reaktivität des gasförmigen Aluminiums während des Bedampfungsprozesses wurde als wichtiger Faktor identifiziert und eine chemische Reaktion dieses Metalls mit LiF vorgeschlagen. Eine Substitution des Al durch Ag zeigte die Bedeutung der Verwendung eines reaktiven Metalls in Kombination mit LiF und  $\text{Alq}_3$ , denn die Ag-LiF-Elektrode führte zu einer stark reduzierten Elektroneninjektion. Eine lokale Separation des Lithiums und des Fluors, initiiert durch das Bedampfen mit Aluminium, wurde durch eine Tiefenprofilanalyse mit Methode der Sekundärionenmassenspektroskopie bestätigt. Einfache thermodynamische Rechnungen unterstützen die Hypothese der Zersetzung des LiF durch Al jedoch nur bei Präsenz von  $\text{H}_2\text{O}$  in der Verdampfungskammer. Letzteres wurde durch Massenspektroskopie nachgewiesen. OLEDs bei denen die Al-LiF-Kathode durch eine Titan-LiF-Kathode ersetzt wurde, zeigten vergleichbare I-U-L Charakteristiken. Dieses wurde einer vergleichbaren Reaktivität des Titans zum Al zugeschrieben und bestätigt damit das vorgestellte Zersetzungsmodell von LiF bei der Bedampfung mit einem reaktiven Metall.

## Lumineszenz

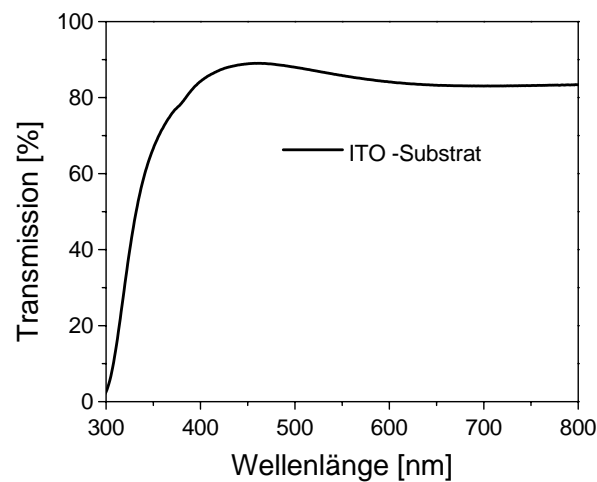
In Kapitel 10 wurde die Integration eines Farbstoffes  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  in eine OLED mit dem Ziel untersucht, eine effektive Anregung dieses Komplexes zu erreichen. Obwohl durch Lumineszenzmessungen ein effizienter Energietransfer des Eu-Komplexes zu verschiedenen Matrix-Materialien auszuschließen war, konnte eine nahezu reine Farbermission dieses Komplexes durch eine geeignete Bauteilarchitektur erzielt werden. Die dazu benötigte Lenkung der Ladungsträger in eine bestimmte organische Funktionsschicht bzw. auf ein bestimmtes lumineszierendes Molekül gelang durch die Verwendung einer lochblockierenden Schicht. Das Sättigungsverhalten bei einer niedrigen Dotierkonzentration dieses Komplexes konnte durch den Bauteilstrom und die Lebensdauer des angeregten Eu-Zustands erklärt werden. Eine Steigerung der Lumineszenzausbeute gelang durch die Verwendung einer Emissionsschicht aus dem Eu-Komplex mit einer 20%igen Dotierung mit dem benachbarten Transportmaterial. Letzteres lässt sich durch die Reduzierung der effektiven Energiebarriere für die Injektion von Löchern mit der Annahme von Transportpfaden auf Höhe der HOMO-Niveaus des Transportmaterials erklären. Weiterhin konnte die Bildung einer Haftstelle bei einer Dotierung von  $\alpha$ -NPD mit  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  nachgewiesen werden, deren energetische Tiefe mit 0,35-0,4 eV abgeschätzt wurde. Durch Analyse der Lumineszenzspektren in Kombination mit den Schichtfolgen der OLEDs wurde auf die Bildung einer Elektronenhaftstelle geschlossen und damit ein Verständnis des Elektrolumineszenzmechanismus erreicht.



# Anhang A

## OLED-Substrate

Abbildung A.1 zeigt eine Transmissionsmessung eines Standard-OLED-Substrats. Es handelt sich um eine 100 nm dicken ITO Schicht auf Glas. Die Transmission beträgt im Wellenlängenbereich von 400 nm-800 nm mindestens 80 % und wird im UV Bereich ab 400 nm durch die Absorption des Trägerglases begrenzt.



**Abbildung A.1:** Transmissionsspektrum eines OLED-Substrats.

# Anhang B

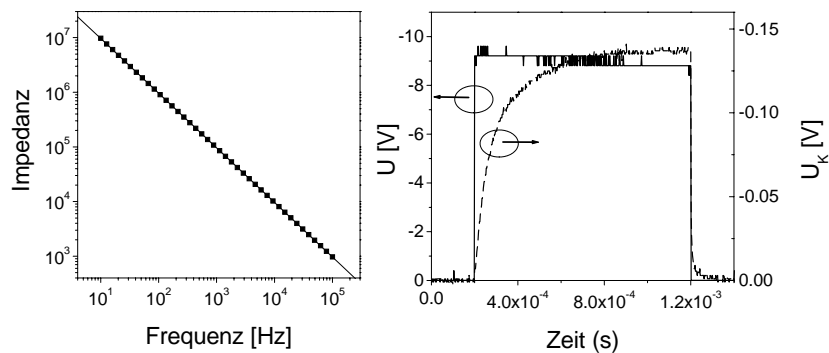
## OFET-Substrate

### B.1 Flächenkapazität

Ein entscheidender Parameter für die Auswertung der Feldeffektbeweglichkeiten ist die Flächenkapazität der Transistorsubstrate. Beispielhaft sind in Abbildung B.1 Messungen der Flächenkapazität der geätzten Transistorsubstrate (ohne organischen Halbleiter) dargestellt. Die Methode der Impedanzspektroskopie und eine Spannungs-Puls-Messung wurden zur Bestimmung der Kapazität  $C_T$  eingesetzt.

#### B.1.1 Impedanzspektroskopie

Die Impedanz  $Z$  eines Kondensators berechnet sich mit der Gleichung:  $Z = 1/(2\omega C)$  berechnen. Für die dargestellte Messung (siehe Abb. B.1) ergibt sich eine Kapazität von  $C_T = 1,66 \text{ nF}$ . Mit einer relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  für  $\text{SiO}_2$  von 3,9 lässt sich eine Schichtdicke von 283 nm bestimmen.



**Abbildung B.1:** Impedanzmessung (links) und Spannungspulsmessung (rechts) an einem unbeschichteten Transistorsubstrat.

### B.1.2 Pulsmessung

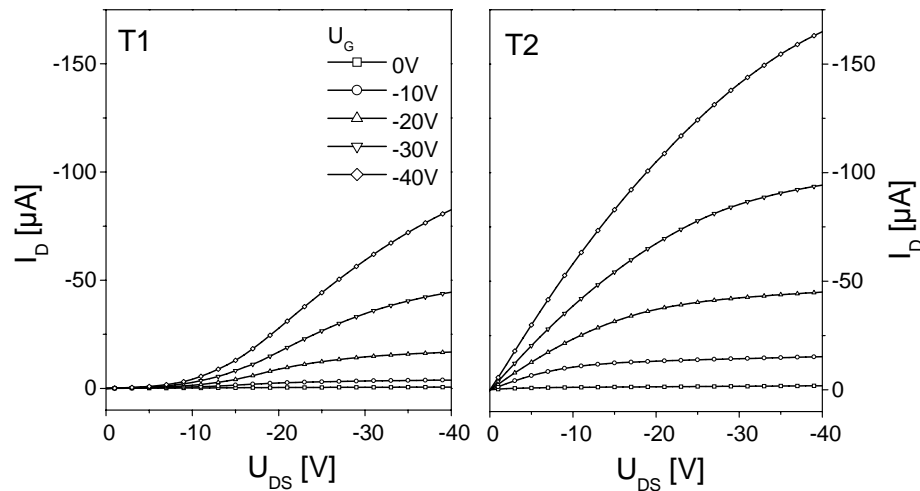
Zur Bestimmung der Kapazität wurde ein Kondensator ( $C_K = 100 \text{ nF}$ ) und das Transistorsubstrat in Reihe geschaltet und ein Spannungspuls von 10 V angelegt. In Abbildung B.1 (rechts) ist das Signal des angelegten Puls und der Puls über den Messkondensator  $U_K$  dargestellt. Aus der Relation  $Q = C_T U_T = C_K U_K$  ergibt sich eine Kapazität von:  $C_T = 1,55 \text{ nF}$ , woraus sich eine Schichtdicke von  $d_{iso} = ed/C = 290 \text{ nm}$  berechnen lässt.

## B.2 Einfluss des Substratätzens

Während des Entstehens dieser Arbeit wurde unter anderem das Ätzen der Transistorsubstrate und dessen Einfluss auf das Transistorverhalten untersucht.

### B.2.1 I-U Kennlinien

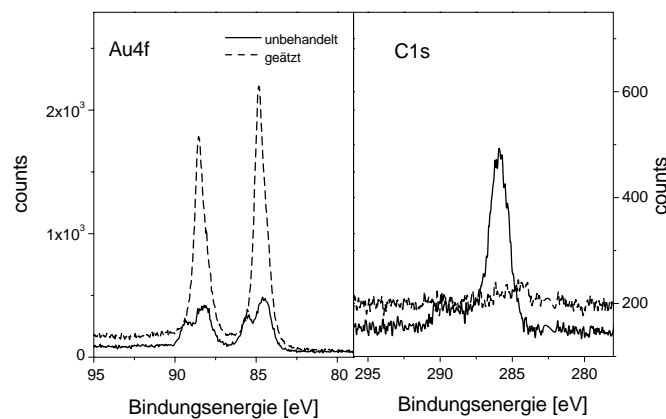
Um den Einfluss des Ätzens zu verdeutlichen sind in Abbildung B.2 die Ausgangskennlinien eines Transistors mit einem ungeätztem (T1) und einem geätztem Substrat (T2) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Kennlinien von T2 im Gegensatz zu den Kennlinien von T1 ab 0 V nicht linear ansteigen. Dies deutet auf einen Kontaktwiderstand im Fall von T2 hin.



**Abbildung B.2:** Ausgangskennlinienfelder von zwei OFETs mit einem ungeätztem (T1) und einem geätzten Substrat (T2).

### B.2.2 Photoelektronen Spektroskopie

Mit Hilfe der Photoelektronen Spektroskopie (XPS, *engl. x-ray photoelectron spectroscopy*) wurde die Oberfläche der Transistorsubstrate vor und nach dem Ätzen untersucht. In Abbildung B.3 sind die XPS-Spektren des Au 4f und des C 1s Niveaus dargestellt. Gold zeigt im ungeätzten Fall zwei Banden. Dies belegt die Existenz zweier Goldmodifikationen auf der Substratoberfläche. Nach dem Ätzprozess ist nur noch eine Goldkomponente zu erkennen. Die verschwundene Goldkomponente scheint der Grund des hohen Injektionswiderstands zu sein (vergl. Abb. B.2). Eine mögliche Ursache für die zusätzliche Goldverbindung könnte eine chemische Verbindung an der Oberfläche bedingt durch den photolithographischen Prozess bei der Herstellung der Substrate sein. Zusätzlich wird durch den Ätzprozess das Kohlenstoff 1s-Signal stark gemindert, was auf den Abtrag organischer Komponenten durch den Ätzprozess hindeutet.



**Abbildung B.3:** Photoelektronenspektroskopie an einem geätzten und einem ungeätzten Transistorsubstrat.

# Anhang C

## Thermodynamische Daten

Thermodynamische Daten für verschiedene Atome und Moleküle aus der Internetdatenbank des National Institute of Standards<sup>1</sup>. Die Aggregatzustände sind wie folgt abgekürzt: f= fest, fl= flüssig, g= gasförmig.

Atom/Molekül	$\Delta H_0[kJ/mol]$	$\Delta S_0[J/(Kmol)]$
H <sub>2</sub> O(fl)	-285,83	69,95
H <sub>2</sub> (g)	0	130,571
LiF (f)	-616,9308	35,73
Li(f)	0	29,12
Al (f)	0	28,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (f)	-1675,7	50,92
AlF <sub>3</sub> (f)	-1510,424	66,48
Li <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> (f)	-3383,6	187,89

---

<sup>1</sup>NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov>

# Anhang D

## Liste der Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich, einige Ergebnisse in verschiedenen Journalen zu veröffentlichen.

- 10/2003**     *Light-emitting field-effect transistor based on a tetracene thin film*, A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel, H. von Seggern, Physical Review Letters, Volume 91, Number 15, pp. 157406.
- 08/2003**     *Space-charge limited current in regioregular poly-3-hexylthiophene* V.R. Nikitenko, H. Heil, H. von Seggern, Journal of Applied Physics, Volume 94, Number 4, pp. 2480-2485.
- 02/2003**     *The influence of mechanical rubbing on the field-effect mobility in polyhexylthiophene*, H. Heil, T. Finnberg, N. von Malm, R. Schmechel, H. von Seggern, Journal of Applied Physics, Volume 93, Number 3, pp. 1636-1640.
- 12/2002**     *Electronic Traps and Percolation Paths in Electroluminescent DMO-PPV Polymers*, N. von Malm, J. Steiger, H. Heil, R. Schmechel, H. von Seggern, Journal of Applied Physics, Volume 92, Number 12, pp. 7564-7570.
- 12/2002**     *Influence of mechanical rubbing on the field-effect mobility in polyhexylthiophene on different treated insulator surfaces*, H. Heil, R. Schmechel, H. von Seggern, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Volume 734, B9.9.1-B9.9.6.
- 11/2001**     *Tris(dibenzoylmethane)(monophenanthroline)europium(III) based red emitting organic light emitting diodes*, H. Heil, J. Steiger, R. Schmechel, H. von Seggern, Journal of Applied Physics, Volume 90, Number 10, pp. 5357-5362.
- 01/2001**     *Mechanisms of injection enhancement in organic light-emitting diodes through an Al/LiF electrode*, H. Heil, J. Steiger, S. Karg, M. Gastel, H. Ortner, M. Stößel, H. von Seggern, Journal of Applied Physics, Volume 89, Number 1, pp. 420-424.

# Anhang E

## Abkürzungen

$\alpha$ -NPD	N,N'-Di(1-naphtyl)-N,N'-diphenylbenzidin
Alq <sub>3</sub>	Tris(8-hydroxychinolinato)aluminium(III)
BCP	2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenantrolin
CuPc	Kupferphthalocyanin
DOS	energetischen Zustandsdichte, <i>engl. density of states</i>
EL	Elektrolumineszenz
EML	Emissionsschicht, <i>engl. emissive layer</i>
ETL	Elektronentransportschicht, <i>engl. electron transport layer</i>
Eu(dbm) <sub>3</sub> phen	Tris(dibenzoylmethane)(monophenanthroline) europium(III)
LED	anorganische Leuchtdioden, <i>engl. light emitting diodes</i>
HBL	Lochblockschicht, <i>engl. hole blocking layer</i>
HTL	Lochtransportschicht, <i>engl. hole transport layer</i>
HOMO	höchstes besetzte Molekülorbital, <i>engl. highest occupied molecular orbital</i>
LUMO	niedrigstes unbesetzte Molekülorbital, <i>engl. lowest unoccupied molecular orbital</i>
MOSFET	Metall-Oxid-Halbleiter Feldeffekttransistor, <i>engl. metal oxid semiconductor field effect transistor</i>
OFET	organischer Feldeffekttransistor, <i>engl. organic field effect transistor</i>
OLED	organische Leuchtdiode, <i>engl. organic light emitting diode</i>
PL	Photolumineszenz
PVD	thermische Vakuumdampfung, <i>engl. physical vapor depositon</i>
ra-P3HT	regiorandom Poly(3-hexylthiophen)
rr-P3HT	regioregulares Poly(3-hexylthiophen)
SCLC	raumladungsbegrenzter Ströme, <i>engl. space charge limited current</i>
SIMS	Sekundärionenmassenspektroskopie
TFT	Dünnschichttransistor, <i>engl. thin film transistor</i>
TSC	thermisch stimulierte Ströme, <i>engl. thermaly stimulated currents</i>
XRD	Röntgenbeugung, <i>engl. x-ray diffraction</i>

# Anhang F

## Symbole

$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante
$\epsilon_r$	relative Dielektrizitätskonstante
$\mu$	Ladungsträgerbeweglichkeit
$\nu$	Hoppingrate
$\nu_0$	„attempt-to-escape“ Frequenz
$\sigma$	energetische Standardabweichung für das HOMO bzw. LUMO
$\sigma_{TSC}$	thermische stimulierte Leitfähigkeit
$A$	Absorbanz
$C_i$	Flächenkapazität
$d_{iso}$	Isolatordicke
$DR$	Dichroismus
$E_{Gap}$	Energielücke
$E_T$	energetische Haftstellentiefe
$I_D$	Source-Drain-Strom
$I_{TSC}$	thermisch stimulierter Strom
$j_e$	Elektronen-Drift-Stromdichte
$j_{SCLC}$	raumladungsbegrenzte Stromdichte
$j_\Omega$	ohmsche Stromdichte
$L$	Kanallänge
$L_D$	Debye-Länge
$n$	Ladungsträgerkonzentration der freien Ladungsträger
$n_0$	transportierte Ladungsträgerdichte
$n_{inj}$	injizierter Überschussladungsträgerkonzentration
$n_{intr}$	intrinsische Ladungsträgerkonzentration
$n_{trap}$	Konzentration der besetzten Haftstellen
$N_T$	Haftstellendichte
$T$	Transmission
$T_M$	Maximumtemperatur des thermisch stimulierten Stroms
$U_{DS}$	Source-Drain-Spannung
$U_G$	Gate-Spannung
$U_{Ohm-SCLC}$	Übergangsspannung von ohmschen in den SCLC Bereich
$U_{th}$	Schwellspannung, <i>engl. threshold voltage</i>
$W$	Kanalbreite



# Literaturverzeichnis

- [Ada00] C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **87**(11), 8049, (2000).
- [Ada01] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **90**(10), 5048, (2001).
- [Abk95] M. A. Abkowitz, H. A. Mizes, J. S. Facci, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1288, (1995).
- [Ark98] V.I. Arkhipov, E. V. Emelianova, Y. H. Tak, H. Bässler, *J. Appl. Phys.*, **84** (2), 848, (1998).
- [Ark00] V. I. Arkhipov, H. Bässler, *Appl. Phys. Lett.*, **77**(17), 2758, (2000).
- [Bao96] Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 4108, (1996).
- [Bar48] J. Bardeen, W. H. Brattain, *Phys. Rev.*, **74**, 230, (1948).
- [Bar98a] P. Barta, F. Cacialli, R. H. Friend, M. Zagorska, *J. Appl. Phys.*, **84**(11), 6279, (1998).
- [Bar98b] P. Barta, J. Sanetra, P. Grybos, S. Niziol, M. Trznadel, *Synth. Met.*, **94**, 115, (1998).
- [Bäs93] H. Bässler, *Phys. Stat. Sol.*, **175**(15), 15, (1993).
- [Bei00] T. A. Beierlein, W. Brütting, H. Riel, E. I. Haskal, P. Müller, W. Rieß *Synth. Met.*, **111-112**, 295, (2000).
- [Ber00] M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W. Wu, *Adv. Mater.*, **12**(23), 1773, (2000).
- [Ber93] Bergmann, Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik- Optik*, Walter de Gruyter, ISBN 3-11-012973-6, (1993).
- [Bla94] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, ISBN 3-540-58019-0, (1994).
- [Bol00] A. Bolognesi, C. Botta, M. Martinelli, W. Porzio, *Organic Electronics*, **1**, 27, (2000).
- [Bol01] A. Bolognesi, C. Botta, M. Martinelli, *Synth. Met.*, **121**, 1279, (2001).

- [Bra91] D. Braun, A. J. Heeger, *Appl.Phys.Lett.*, **58**(18), 1982, (1991).
- [Bro01] T. M. Brown, R. H. Friend, I. S. Millard, D. J. Lacey, J. H. Burroughes, F. Cacialli, *Appl. Phys. Lett.*, **79**(2), 174, (2001).
- [Bur90] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. Holmes, *Nature*, **347**(6293), 539, (1990).
- [Bür02] L. Bürgi, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Appl. Phys. Lett.*, **80**(6), 2913, (2002).
- [Cam96] R. A. Campos, I. P. Kovalev, Y. Guo, N. Wakii, T. Skotheim, *J. Appl. Phys.*, **80**(12), 7144, (1996).
- [Che95] T. A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J.Am.Chem.Soc.*, **117**, 233, (1995).
- [Che01] X. L. Chen, A. J. Lovinger, Z. Bao, J. Sapjeta, *Chem. Mater.*, **13**, 1341, (2001).
- [Chk00] L. Chkoda, C. Heske, M. Sokolowski, E. Umbach, F. Steuber, J. Staudigel, M. Stöbel, J. Simmerer, *Synth. Met.*, **111-112**, 315, (2000).
- [Cov03] Homepage der Covion Organic Semiconductors GmbH, [www.covion.de](http://www.covion.de), (2003).
- [Cow67] T. A. T. Cowell, J. Woods, *Brit.J.Appl.Phys.*, **18**, 1045, (1967).
- [Dim02] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.*, **14**(2), 99, (2002).
- [Dru98] C. J. Drury, C. M. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters, D. M. de Leeuw, *Appl.Phys.Lett.*, **73**(1), 108, (1998).
- [Dyr93] P. Dyreklev, G. Gustafsson, O. Inganäs, *Synth. Met.*, **51**, 4093, (1993).
- [Fic03] J. Ficker, A. Ullmann, W. Fix, H. Rost, W. Clemens, *J.Appl.Phys.*, **94**(4), 2638, (2003).
- [Fin04] T. Finnberg, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, (2004).
- [Fix02] W. Fix, A. Ullmann, J. Ficker, W. Clemens, *Appl.Phys.Lett.*, **81**(9), 1735, (2002).
- [Gar48] G. F. J. Garlick, A. F. Gibson, *Proc. Roy. Soc. A*, **60**, 574, (1948).
- [Gel00] G. H. Gelinck, T. C. T. Geuns, D. M. de Leeuw, *Appl.Phys.Lett.*, **69**, 4108, (1996).
- [Gen02] W. H. J. van Gennip, J. K. J. van Duren, P. C. Thune, R. A. J. Janssen, J. W. Niemantsverdriet, *J. Chem. Phys.*, **117**(10), 5031, (2002).
- [Gre99] M. Grell, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.*, **11**(11), 895, (1999).
- [Han80] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 61st Edition, CRC Press, (1980).

- [Ham97] M. Hamaguchi, K. Yoshino, *Polym. Adv. Technol.*, **8**, 399, (1997).
- [Hee88] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **60**(3), 781, (1988).
- [Hei01] H. Heil, J. Steiger, S. Karg, M. Gastel, H. Ortner, H. von Seggern, *J.Appl.Phys.*, **89**(1), 420, (2001).
- [Hep03] A. Hepp, N. von Malm, R. Schmechel, H. von Seggern, *Synth. Met.*, **138**(1-2), 201, (2003).
- [Heu95] S. Heun, H. Bässler, P. Borsenberger, *Chem. Phys.*, **2000**, 265, (1995).
- [Hil99] I. G. Hill, A. Kahn, *J.Appl.Phys.*, **86**(8), 4515, (1999).
- [Hor99] G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **10**(5), 365, (1999).
- [Hun97] L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Manson, *Appl. Phys. Lett.*, **70**(2), 152, (1997).
- [Hun02] L. S. Hung, R. Q. Zhang, P. He, G. Manson, *J. Phys. D*, **35**, 103, (2002).
- [Ish99] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, *Adv. Mater.*, **11**(8), 605, (1999).
- [Jab97] G. E. Jabbour, Y. Kawabe, S. E. Shaheen, J. F. Wang, M. M. Morrell, B. Knippelen, N. Peyghambarian, *Appl.Phys.Lett.*, **71**(13), 1762, (1997).
- [Jan99] M. Jandke, P. Storiegel, J. Gmeiner, W. Brütting, M. Schwörer, *Adv. Mater.*, **11**(18), 1518, (1999).
- [Jus00] G. Juska, A. Arlauskas, R. Österbacka, H. Stubb, *Synth. Met.*, **109**, 173, (2000).
- [Kah60] D. Kahng, M. M. Atalla, *IRE Solid-State Devices Res. Conf.*, Carnegie Institute of Technology Pittsburgh, P., (1960).
- [Kao81] K. C. Kao, W. Hwang, *Electrical Transport in Solids*, Pergamon Press, ISBN 0-08-023973-0, (1981).
- [Kar99] N. Karl, K. H. Kraft, J. Marktanner, M. Münch, F. Schatz, R. Stehle, H. M. Uhde, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**(4), 2318, (1999).
- [Kaw03] T. Kawase, T. Shimoda, C. Newsome, H. Sirringhaus, R.H. Friend, *Thin Solid Films*, **438**, 279, (2003).
- [Kid91] J. Kido, K. Nagai, Y. Okamoto, T. Skotheim, *Chem. Lett.*, **7**, 1267, (1991).
- [Kid94] J. Kido, H. Hayase, K. Hongawa, K. Nagai, Y. Okamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(17), 2124, (1991).
- [Kid98] J. Kido, T. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(20), 2866, (1998).
- [Kij99] Y. Kijima, N. Asai, S. Tamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**(9A), 5274, (1999).

- [Kiy02] M. Kiy, P. Losio, I. Biaggio, M. Koehler, A. Tapponnier, P. Günter, *Appl. Phys. Lett.*, **80**(7), 1198, (2002).
- [Kle89] M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH Weinheim, ISBN 3-527-26085-4, (1989).
- [Kno03] A. Knobloch, A. Berndts, W. Clemens, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **736**, D6.3.1, (2003).
- [Kor01] O. J. Korovyanko, R. Österbacka, X. M. Jiang, Z. V. Vardeny, R. A. J. Janssen, *Phys. Rev. B*, **64**, 235122, (2001).
- [Kun82] A. B. Kunz, *Phys. Rev. B.*, **26**(4), 2056, (1982).
- [Lam70] M. A. Lampert, P. Mark, *Current Injection in Solids*, Academic Press, (1970).
- [Lee99] S. T. Lee, Y. M. Wang, X. Y. Hou, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **74**(5), 670, (1999).
- [Lia00] C. J. Liang, Z. R. Hong, X. Y. Liu, D. X. Zhao, D. Zhao, W. L. Li, J. B. Peng, J. Q. Yu, C. S. Lee, S. T. Lee, *Thin solid films*, **259**, 14, (2000).
- [Liu00] J. Liu, Y. Shi, L. Ma, Y. Yang, *J. Appl. Phys.*, **88**(2), 605, (2000).
- [Luz96] S. Luzatti, P. Elmino, A. Bolognesi, *Synth. Met.*, **76**, 23, (1996).
- [Mae01] B. Maennig, M. Pfeiffer, A. Nollau, X. Zhou, K. Leo, P. Simon, *Phys. Rev. B*, **64**, 195208, (2001).
- [McC93] R. D. McCullough, S. Tristram-Nagle, S. P. Williams, R. D. Lowe, M. Jayaraman, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4910, (1993).
- [McG99] M. D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A. P. Saab, M. B. O'Regan, G. C. Bazan, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **11**(16), 1349, (1999).
- [Mik02] R. P. Mikalo, D. Schmeißer, *Synth. Met.*, **127**, 273, (2002).
- [Nak00] S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, Y. Yamaguchi, T. Tsutsui, *Synth. Met.*, **111-112**, 331, (2000).
- [Neu75] G. W. Neudeck, A. K. Malhotra, *J. Appl. Phys.*, **46**(1), 239, (1975).
- [Ngu00] T. Q. Nguyen, I. B. Martini, J. Liu, B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem B*, **104**, 237, (2000).
- [Ohm01] Y. Ohmori, H. Kajii, T. Sawatani, H. Ueta, K. Yoshino, *Thin solid films*, **393**, 407, (2001).
- [Pan00] S. S. Pandey, W. Takashima, S. Nagamatsu, K. Kaneto, *IEICE Trans. Electron.*, **E83-C**(7), 1088, (2000).

- [Par94] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.*, **75**, 1656, (1994).
- [Pfe02] M. Pfeiffer, S. R. Forrest, K. Leo, M. E. Thompson, *Adv. Mater.*, **14**(22), 1633, (2002).
- [Pop63] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnate, *Chem. Phys.*, **38**, 2042, (1963).
- [Pop82] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, Calendron Press, Oxford, ISBN 0-19-851334-8, (1982).
- [Pyo00] S. W. Pyo, S. P. Lee, H. S. Lee, O. K. Kwon, H. S. Hoe, S. H. Lee, Y. K. Ha, Y. K. Kim, J. S. Kim, *Thin solid films*, **363**, 232, (2000).
- [Raj98a] A. Rajagopal, C. I. Wu, A. Kahn, *J. Appl. Phys.*, **83**(5), 2649, (1998).
- [Raj98b] A. Rajagopal, A. Kahn, *J. Appl. Phys.*, **84**(1), 355, (1998).
- [Raj02] M. Raja, G. C. R. Lloyd, N. Sedghi, W. Eccleston, *J. Appl. Phys.*, **92**(3), 1441, (2002).
- [Ran45] J. T. Randall, M. H. F. Wilkins, *Proc. Roy. Soc. A*, **184**, 366, (1945).
- [Rou07] H. J. Round, *Electrical World*, **49**, (1907).
- [Rie99] W. Rieß, H. Riel, P. F. Seidler, H. Vestweber, *Synth. Met.*, **99**, 213, (1999).
- [San98] T. Sano, Y. Hamada, K. Shibata, *IEEE J. of Slected Topics in Quantum Electronics*, **4**(1), 34, (1998).
- [Sch98] R. Schlaf, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, G. Jabbour, B. Kippelen, N. Peyghambarian, N. R. Armstrong, *J. Appl. Phys.*, **8**(12), 6729, (1998).
- [Sch02] R. Schmechel, *Phys. Rev. B*, **66**(23), 235206, (2002).
- [Sch03] R. Schmechel, *J. Appl. Phys.*, **93**(8), 4653, (2003).
- [Sha98] S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, M. M. Morrell, Y. Kawabe, B. Kippelen, N. Peyghambarian, M. F. Nabor, R. Schlaf, E. A. Mash, N. R. Armstrong, *J. Appl. Phys.*, **84**(4), 2324, (1998).
- [Shi00] Y. Shi, J. Liu, Y. Yang, *J. Appl. Phys.*, **87**(9), 4254, (2000).
- [Shu90] M. Shur, *Physics of Semiconductor Devices*, Prentice Hall, ISBN 0-13-666496-2, New Jersey, (1990).
- [Sil94] E. A. Silinsh, V. Capek, *Organic Molecular Crystals*, AIP Press, New York, ISBN 1-56396-069-9, (1994).
- [Sir99a] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature*, **401**, 685, (1999).

- [Sir99b] H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Synth. Met.*, **102**, 857, (1999).
- [Sir00a] H. Sirringhaus, R. J. Wilson, R. H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, M. Grell, D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.*, **77**(3), 406, (2000).
- [Sir00b] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Synth. Met.*, **111-112**, 129, (2000).
- [So99] S. K. So, W. K. Choi, C. H. Cheng, L. M. Leung, C. F. Kwong, *Appl. Phys. A*, **68**, 447, (1999).
- [Ste01] J. Steiger, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, (2001).
- [Ste02] J. Steiger, R. Schmechel, H. von Seggern, *Synth. Met.*, **29**(1), 1, (2002).
- [Stö00] M. Stössel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blassing, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Neuner, D. Metzdorf, H. H. Johannes, W. Kowalsky, *Synth. Met.*, **11**, 19, (2000).
- [Sun02] P. P. Sun, J. P. Duan, H. T. Shih, C. H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, **81**(5), 792, (2002).
- [Swi01] M. L. Swiggers, G. Xia, J. D. Slinker, A. A. Gorodetsky, G. G. Malliaras, R. L. Headrick, B. T. Weslowski, R. N. Shashidhar, C. S. Dulcey, *Appl. Phys. Lett.*, **79**(9), 1300, (2001).
- [Sze81] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York, (1981).
- [Tan87] C. W. Tang, S. A. van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(12), 913, (1987).
- [Tsu86] A. Tsumura, H. Kuesuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1210, (1986).
- [Tsu94] T. Tsutsui, N. Takada, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(15), 1868, (1994).
- [Ull91] A. Ullman, *Ultra Thin Organic Films*, Academic Press Inc, (1991).
- [Ull01] A. Ullman, J. Ficker, W. Fix, H. Rost, W. Clemens, I. McCulloch, M. Gilles, *Mat. Res. Soc. Proc.*, **665**, C7.5.1., (2001).
- [vMa02] N. von Malm, R. Schmechel, H. von Seggern, *Synth. Met.*, **126**(1), 87, (2002).
- [vMa03] N. von Malm, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, (2003).
- [Wak97] T. Wakimoto, Y. Fukuda, K. Nagayama, A. Yokoi, H. Nakada, M. Tschuida, *IEEE Transaction on electron devices*, **44** (8), 1245, (1997).
- [Yua03] J. Yuan, J. Zhang, J. Wang, X. Yan, D. Yana, W. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **82**(22), 3967, (2003).

- [Zha99] D. Zhao, W. Li, Z. Hong, X. Liu, C. Liang, D. Zhao, *J. Lumin.*, **82**, 105, (1999).
- [Zha00] D. Zhao, Z. Hong, C. Liang, D. Zhao, X. Liu, W. Li, C. S. Lee, S. T. Lee, *Thin solid films*, **363**, 208, (2000).
- [Zha02] R. Q. Zhang, W. C. Lu, C. S. Lee, L. S. Hung, S. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **116**(20), 8827, (2002).
- [Zhu00] W. Zhu, Q. Jiang, Z. Lu, X. Wei, M. Xie, D. Zou, T. Tsutsui, *Synth. Met.*, **111-112**, 445, (2000).

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. H. von Seggern, gilt mein besonderer Dank für das entgegengebrachte Vertrauen, die Betreuung und das Interesse an meiner Arbeit. In zahlreichen Diskussionen konnte ich fachlich viel lernen. Seine kritische und kreative Art waren ein stetiger Ansporn für mich.

Herrn Prof. Dr. M. Rehahn möchte ich für das Interesse und die Begutachtung meiner Arbeit danken.

Bei Dr. Roland Schmechel möchte ich mich ganz besonders bedanken und ihm meine Bewunderung aussprechen. Seine pädagogischen Fähigkeiten, sein kompetentes Fachwissen und seine grenzenlose Geduld haben mir sehr oft geholfen und sehr zu meiner Motivation beigetragen.

Meinen Kollegen vom Fachgebiet *Elektronische Materialeigenschaften* möchte ich für die schöne Zeit und das gute Arbeitsklima danken. Durch meine ehemaligen und derzeitigen Kollegen konnte ich vieles in Diskussionen lernen und die Promotionszeit genießen. Die *Organiker* Jürgen Steiger, Torsten Finnberg, Norwin von Malm, Aline Hepp, Marcus Ahles, Frederik Neumann, Dr. Wieland Weise und Arne Fleisser sowie die *Anorganiker* Robert Kolb, Michael Schlapp und Jörg Zimmermann haben alle zu dieser schönen Zeit beigetragen.

Bernd Stoll gilt mein Dank für die Unterstützung bei elektronischen Problemen sowie Sabine Hesse und Gabriele Andress für ihre Hilfe bei chemischen Fragestellungen. Ebenso gilt Gerlinde Dietrich, der guten Seele des Fachgebietes, mein besonderer Dank für ihre grenzenlose Hilfsbereitschaft. Es war stets eine angenehme und schöne Zusammenarbeit. Dr. Joachim Brötz möchte ich für die Hilfe bei den Röntgenbeugungsexperimenten danken.

Mein Dank gilt auch der Werkstatt des Fachbereiches, die mir bei vielen mechanischen und konstruktiven Problemen half.

Ich möchte ebenfalls dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und den Firmen Siemens AG (CT MM 1) und Covion Semiconductors GmbH danken, die durch ihre Unterstützung meine Arbeit erst möglich machten.

An letzter Stelle möchte ich meiner Mutter danken, die mir immer Verständnis entgegenbrachte und mich moralisch unterstützte.



# Lebenslauf

**Name:** Holger Heil  
**Geburtsdatum:** 08. Juli 1973  
**Geburtsort:** Bad Soden Salmünster

**Schulbildung:**  
1980 - 1990 Henry Harnischfeger Gesamtschule  
in Bad Soden Salmünster

1990 - 1993 Grimmelshausen Gymnasium  
in Gelnhausen

**Zivildienst:**  
1993 - 1994 Kurklink Bellevue in Bad Soden Salmünster

**Studium:**  
10/1994 Studium an der Technischen Universität Darmstadt  
in der Fachrichtung Materialwissenschaft

12/1999 Abschluss als Diplom-Ingenieur

**Promotion:**  
1/2000 - 03/2004 Promotion an der Technischen Universität Darmstadt  
im Fachbereich Material- und Geowissenschaft

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit von mir selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmittel verfasst wurde.

Ich habe keinen vorhergehenden Promotionsversuch unternommen.

Holger Heil  
19. Januar 2004